

Optimización de la red de reactores de una planta de producción de amoniaco



Grado en Ingeniería Química

Trabajo Fin de Grado

Autor:

Ignacio Mingorance López

Tutor/es:

Rubén Ruiz-Femenia

Septiembre 2020



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN

Uno de los aspectos más significativos en la industria química es el beneficio económico generado, especialmente para procesos con un gran volumen de negocio como la síntesis de amoníaco, compuesto químico de importancia capital para la sociedad. Partiendo de unas condiciones iniciales del proceso, en este trabajo se ha tratado el estudio de la sección de síntesis de amoníaco con el fin de minimizar su coste económico a partir de la razón de separación de la corriente de entrada. Para ello, se han empleado conjuntamente el simulador de procesos Aspen HYSYS y el programa de análisis matemático MATLAB para resolver un problema de optimización no lineal aplicado al proceso químico. Con el fin de dotar de una mayor rigurosidad al trabajo, se ha planteado un fundamento teórico previo a la optimización que permite profundizar en el entendimiento del proceso, pudiendo obtener mejores resultados en consecuencia al eliminar varias simplificaciones del caso inicialmente considerado. El estudio de la razón de separación ha permitido observar su influencia en el coste económico estimado, además de confirmar varios aspectos comentados en el fundamento teórico, si bien se han observado dificultades a la hora de trasladar el planteamiento inicial a un proceso más cercano a la realidad.

PALABRAS CLAVE

MATLAB

Aspen HYSYS

Síntesis de amoníaco

Programación no lineal

ÍNDICE

1	Introducción	4
2	Antecedentes	5
3	Objetivos	6
4	Metodología	7
	4.1 Fundamento teórico	7
	4.1.1 Reacción química	8
	4.1.2 Proceso industrial	11
	4.1.3 Optimización	15
	4.1.4 Costes económicos	17
	4.2 Caso inicial	21
	4.2.1 Condiciones de partida	21
	4.2.2 Preparación en HYSYS	22
	4.2.3 Preparación en MATLAB	24
	4.3 Caso ampliado	27
5	Resultados	28
	5.1 Caso inicial	28
	5.2 Caso ampliado	31
6	Conclusiones	32
7	Bibliografía	33
8	Anexo I: Códigos MATLAB	34
	8.1 Caso inicial	34
9	Anexo II: Diagramas HYSYS	46
	9.1 Caso inicial	46
	9.2 Caso ampliado	47

1 INTRODUCCIÓN

Posiblemente el compuesto químico con mayor impacto en la sociedad en el siglo pasado sea el amoníaco. Obtenido originalmente de yacimientos, su aplicación para la producción de fertilizantes inorgánicos propició un crecimiento exponencial del sector de la agricultura al facilitar la renovación artificial de nutrientes del suelo. Esto permitió aprovechar completamente los campos trabajados y, en consecuencia, aumentar la producción obtenida, traduciéndose en una mejora sustancial de la capacidad de alimentación de la sociedad. La importancia del amoníaco es tal que hoy en día sigue siendo uno de los compuestos químicos más procesados, principalmente por su aportación a la producción de productos agrícolas.

Es por esto por lo que no debe sorprender que la síntesis de amoníaco sea un pilar importante, si no el que más, de la industria química. Su investigación y desarrollo a lo largo del siglo XX dio comienzo a lo que se conoce ahora como ingeniería química, iniciando el estudio del escalado de procesos químicos. Por tratarse de un proceso químico de importancia capital para la sociedad, la síntesis de amoníaco ha sido objeto de estudio en el ámbito industrial, logrando avances en múltiples frentes de la ingeniería química como el estudio y aplicación de catalizadores a escala industrial o la puesta en práctica de procesos a presiones elevadas (Appl, 1999). Dado que reúne prácticamente todos los elementos característicos de la industria química (columnas de destilación, reactores químicos, condiciones elevadas de presión y temperatura...), muchos de los descubrimientos hallados sobre la síntesis de amoníaco se encuentran relacionados con el resto de procesos industriales.

Desde la consolidación del proceso industrial de síntesis, el negocio del amoníaco ha representado un gran porcentaje del volumen económico de la industria química. Una planta de producción puede llegar a procesar hasta un millón de toneladas anuales de amoníaco, lo que se traduce en cientos de millones de euros obtenidos por su venta cada año. Sin embargo, las condiciones de operación, la materia prima y el equipamiento necesario requieren una elevada inversión inicial de capital, además de un continuo coste de servicios. Debido al gran volumen financiero involucrado, es de interés para las compañías productoras de amoníaco obtener el máximo beneficio económico posible del proceso. Para ello, se invierte bastante dinero en la continua investigación del proceso para poder simularlo con la mayor precisión posible y, en consecuencia, obtener una optimización más correcta de cara a la realidad.

2 ANTECEDENTES

Por su importancia en la industria química, el proceso de síntesis de amoníaco ha sido exhaustivamente estudiado y documentado por reputados ingenieros químicos durante el siglo pasado, siendo todavía objeto de estudio en la actualidad. Se pueden encontrar una gran cantidad de libros y artículos científicos dedicados al proceso químico y su escalado industrial, así como a los distintos aspectos de que se compone.

Respecto a libros dedicados al proceso industrial, existe un compendio exhaustivo sobre la síntesis de amoníaco (Appl, 1999), donde se profundiza en diversos frentes como las condiciones de operación, las características de la reacción y el equipamiento empleado, dando una visión completa sobre el proceso. Siguen un planteamiento similar otros libros dedicados al proceso (Tamaru, 1991 / Christiansen, 1995), aunque estos marcan énfasis en el estudio y aplicación de catalizadores en la síntesis de amoníaco. Por otra parte, también hay estudios detallados sobre la catálisis del proceso (Huazhang, 2013), dejando los detalles más complejos del equipamiento industrial en un segundo plano y centrándose en las líneas de investigación más recientes sobre los catalizadores aplicables.

Sin embargo, menos documentada se encuentra la optimización económica del proceso. Si bien se han realizado sobre el tema tesis (Bland, 2015) y proyectos para estudiantes (Seider, 2016), la proyección de material disponible palidece en comparación con la información disponible sobre la síntesis de amoníaco. Esto puede tener como explicación la necesidad de disponer de datos experimentales y precisos sobre el proceso, como las condiciones de operación, la producción obtenida o la configuración de los elementos del sistema, siendo estos parámetros normalmente confidenciales para la empresa manufacturera.

Para paliar esta falta de información, se pueden emplear libros de análisis matemático para conocer el fundamento de los métodos de optimización (Caballero, 2011) y de optimización aplicada a programas orientados a la resolución de problemas matemáticos complejos (Pérez, 2014 / Messac, 2015), así como libros de introducción al uso de simuladores de procesos químicos (Haydary, 2019) y del diseño de estos procesos explicados en profundidad (Smith, 2016), tanto desde el punto de vista químico como el industrial. De esta manera, se puede confeccionar un caso plausible y realizar el método de optimización.

3 OBJETIVOS

El objetivo principal del trabajo consiste en optimizar la red de reactores de una planta de producción de amoníaco con el fin de minimizar los costes económicos que supone dicha sección. Como la sección de gas de síntesis (hidrógeno y nitrógeno) no se contempla en este estudio, el estudio económico incluirá parámetros financieros asumiendo la única presencia de la red de reactores y la corriente de entrada como materia prima comprada. Debido a su inmensa complejidad, abordar adicionalmente la sección de gas de síntesis supondría ampliar considerablemente la dificultad del trabajo presente.

Para realizar el trabajo, es necesario partir de unas condiciones iniciales (Seider, 2016), sencillas en comparación a las que pudiera proporcionar una empresa manufacturera pero útiles para entender los fundamentos del proceso y poder extrapolar el método de optimización trabajado a casos más complejos. Con el fin de obtener un mayor beneficio económico, se añaden al caso anterior una serie de mejoras que permiten observar la influencia de cada parámetro y su respectivo coste en la red de reactores, así como obtener un proceso más cercano al real al eliminar ciertas simplificaciones.

A la base teórica requerida la acompaña el uso de software especializado para obtener los resultados deseados. Por una parte, se necesita el uso de un simulador de procesos químicos, Aspen HYSYS, que cuenta con una extensa base de datos de parámetros termodinámicos, elementos característicos de la industria química modelados fiablemente y ecuaciones y correlaciones contrastadas, permitiendo una simulación bastante precisa de la red de reactores. Por otra parte, el uso de un programa académico especializado en análisis numérico como MATLAB es la clave para trasladar el planteamiento de la optimización del proceso, marcado con cierto énfasis al tratarse del corazón del trabajo, al modelado creado. De esta forma, la conexión entre ambos programas y su uso conjunto, además del apoyo teórico previo, permite el análisis completo del proceso de síntesis de amoníaco.

La posterior evaluación de los resultados obtenidos permite determinar de manera clara y justificada cómo influye cada parámetro importante del proceso en la producción de amoníaco y en el beneficio económico generado, siendo esta información sobre la rentabilidad del proceso de gran utilidad en la industria química.

4 METODOLOGÍA

Para abordar el trabajo, se ha llevado a cabo el siguiente procedimiento:

En primer lugar, se ha realizado una investigación previa sobre el proceso a tratar más allá de lo inicialmente establecido en el problema inicial (Seider, 2016), incluyendo las características de la reacción de síntesis de amoníaco en la industria química y el equipamiento requerido para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la tendencia en el sector. También se ha estudiado la optimización matemática a realizar, particularmente la programación no lineal debido a la naturaleza de las ecuaciones presentes en el proceso, y se ha consultado un método de cálculo aproximado de los costes económicos que acompañe al método de optimización.

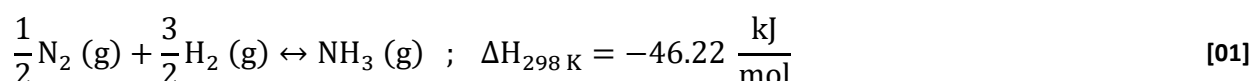
Una vez establecida la base teórica del proceso, se ha procedido al modelado y optimización de la red de reactores de dos maneras distintas. La primera, considerada el caso inicial, ha sido tomada directamente de la bibliografía (Seider, 2016) y posee una serie de simplificaciones que sirven para familiarizarse con el entorno de Aspen HYSYS y MATLAB, pudiendo establecer un método de resolución extrapolable a casos más complejos. La segunda, considerada el caso ampliado, incluye una serie de adiciones al proceso que lo dotan de un mayor parecido a los modelos establecidos en la realidad. De esta forma, y siguiendo el método establecido en el caso inicial, se han obtenido resultados del proceso para ambos casos a partir de ciertas configuraciones del sistema explicadas en el fundamento teórico, que influyen de distinta forma en el comportamiento de las variables.

4.1 Fundamento teórico

Esta sección comprende todos los conocimientos previos necesarios para abordar correctamente la simulación y optimización de la red de reactores. Si bien se podría partir directamente del caso inicial y sus condiciones previamente establecidas, hacer eso supondría pasar por alto varios aspectos importantes del proceso que serán clave a la hora de plantear el caso ampliado. Por ello, se ha visto conveniente analizar previamente la síntesis de amoníaco en su conjunto, así como la optimización matemática y la estimación económica.

4.1.1 Reacción química

La reacción de síntesis del amoníaco es, bajo las condiciones de operación industriales (alrededor de 15 MPa y 250-450 °C), reversible y exotérmica, como se observa en la Ecuación 1; sin embargo, la reacción no es espontánea. Esto se debe a la elevada energía de disociación de enlace del nitrógeno, requiriendo una gran energía de activación para poder dar lugar a la reacción (Appl, 1999).



Siguiendo el principio de Le Chatelier, se deduce que, para favorecer la formación de amoníaco, hay que trabajar a presiones elevadas y bajas temperaturas con poca cantidad de amoníaco presente al comienzo de la reacción. El planteamiento termodinámico del proceso, no obstante, entra en conflicto con el planteamiento cinético, que sugiere una temperatura elevada para acelerar la formación de amoníaco. La solución, por tanto, se encuentra en el uso de un catalizador, compuesto omnipresente en los procesos industriales con reacciones químicas, que reduzca considerablemente la energía de activación requerida, acelerando la reacción.

La selección del catalizador adecuado para una reacción es un campo de trabajo extenso, siendo necesario analizar una multitud de factores como la actividad, la vida útil y la caída de presión generada. En el caso de la síntesis de amoníaco, tanto por su estudio exhaustivo desde principios del siglo XX como por sus excelentes propiedades, el catalizador estrella empleado es el hierro reducido. En los últimos años, nuevas líneas de investigación han abierto la posibilidad del uso de catalizadores alternativos, como los carentes de hierro, así como la introducción en el proceso de la fotocatalisis y la electrocatalisis (Huazhang, 2013).

Respecto a la propia velocidad de reacción, existen diversas correlaciones investigadas y contrastadas en la bibliografía. Por motivos de cálculo, se emplea en este trabajo una simplificación de la ecuación de Temkin, desarrollada en 1940 por los científicos M. Temkin y V. Pyzhev que relaciona la velocidad de reacción en función de las presiones parciales de reactivos y producto. De carácter cinético, esta ecuación ha sido empleada durante un largo tiempo para modelar el comportamiento de la síntesis de amoníaco (Appl, 1999).

En primer lugar, se define el grado de avance ξ de la reacción (Ecuación 2) a partir de una serie de variables: X_{NH_3} y X_{f,NH_3} (*feed*) son, respectivamente, la fracción molar de amoníaco en cualquier zona del reactor y a la entrada, mientras que F_o es el flujo molar a la entrada del reactor.

$$\xi \left(\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) = \frac{X_{\text{NH}_3} - X_{f,\text{NH}_3}}{1 + X_{\text{NH}_3}} \cdot F_o \quad [02]$$

A continuación, se definen las expresiones para la presión parcial de cada compuesto (Ecuaciones 3, 4 y 5), donde $X_{f,i}$ es la fracción molar de cada compuesto a la entrada del reactor y P es la presión de operación en el reactor. Nótese que la fracción que acompaña a P es en realidad un porcentaje de la presencia del compuesto en cuestión.

$$P_{\text{N}_2} (\text{atm}) = \frac{F_o \cdot X_{f,\text{N}_2} - 0.5 \cdot \xi}{F_o - \xi} \cdot P \quad [03]$$

$$P_{\text{H}_2} (\text{atm}) = \frac{F_o \cdot X_{f,\text{H}_2} - 1.5 \cdot \xi}{F_o - \xi} \cdot P \quad [04]$$

$$P_{\text{NH}_3} (\text{atm}) = \frac{F_o \cdot X_{f,\text{NH}_3} + \xi}{F_o - \xi} \cdot P \quad [05]$$

Una vez definidas las presiones parciales, la ecuación de Temkin puede ser planteada (Ecuación 6), donde R es la constante del gas ideal y T es la temperatura del interior del reactor. Se puede comprobar el carácter cinético de la ecuación por tener la estructura típica de la ecuación de Arrhenius. Nótese que los números previos a las funciones exponenciales son las constantes cinéticas.

$$R_a \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right) = 10^4 \cdot \exp \left(\frac{-91000}{R \cdot T} \right) \cdot P_{\text{N}_2}^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2}^{1.5} - 1.3 \cdot 10^{10} \cdot \exp \left(\frac{-140000}{R \cdot T} \right) \cdot P_{\text{NH}_3} \quad [06]$$

Una buena forma de entender el comportamiento de la velocidad de reacción es mediante una representación visual. Para ello, se requieren una serie de datos iniciales: el caudal y la composición de la corriente de entrada, la presión de operación y la temperatura del reactor. Tomando los valores de la Tabla 1 correspondientes al N_2 , H_2 y NH_3 y asumiendo una presión de operación de 150 atm, se pueden introducir las ecuaciones anteriores en MATLAB, obteniendo el siguiente diagrama:

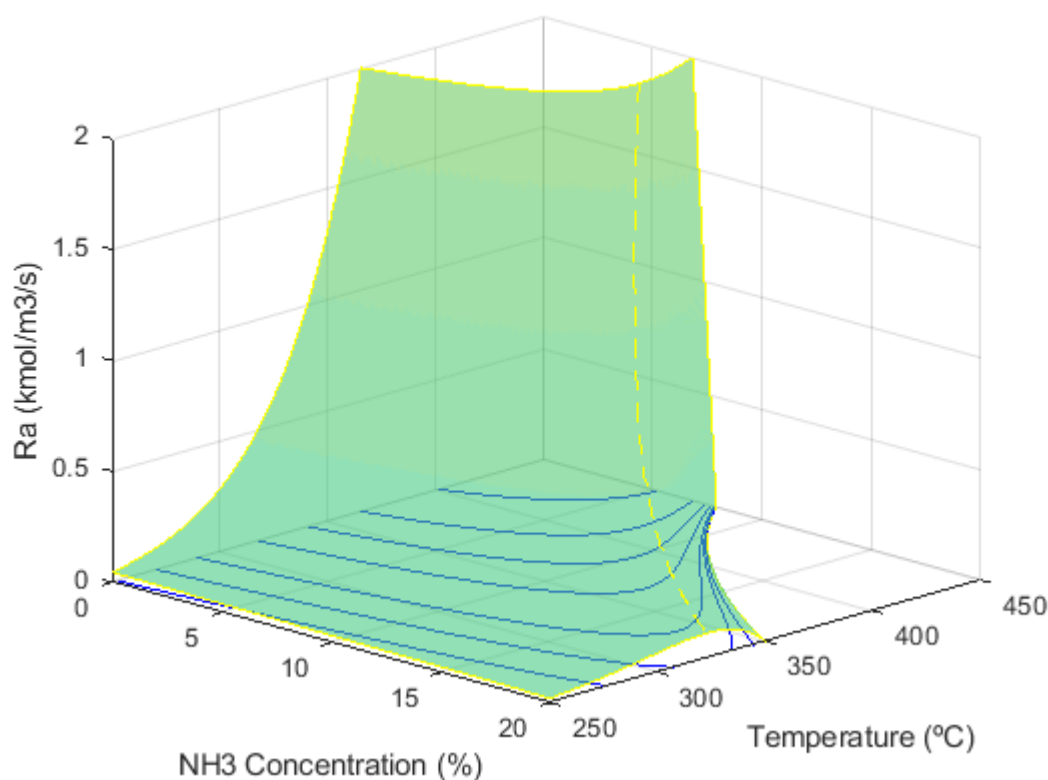


Figura 1. Diagrama composición-temperatura-velocidad de reacción a 150 atm (elaboración propia)

En la Figura 1, donde se representa la velocidad de reacción en función de la temperatura y de la composición de amoníaco obtenido, se pueden observar una serie de características comentadas previamente. Una presencia elevada de amoníaco a la entrada del reactor ralentiza la reacción. Por otra parte, la temperatura influye de manera especial: conforme aumenta la temperatura, aumenta la velocidad de reacción hasta llegar a un máximo, momento en el que decrece. Esto se debe a que, si bien a altas temperaturas la reacción es más rápida, también tiende al sentido contrario, consumiendo producto (Appl, 1999).

La evolución de la velocidad de reacción en el reactor también se puede visualizar en esta gráfica. Para ello, se determinan las velocidades de reacción inicial y final para sus correspondientes valores de composición a la entrada de amoníaco y temperatura. La línea contenida en la función que une esos dos puntos es la trayectoria composición-temperatura en el reactor, que se verá con más detalle en el procedimiento de cada caso.

Otros aspectos que influyen en la reacción, como el transporte de materia, son o bien integrados en el elemento reactor de Aspen HYSYS o bien omitidos por su complejidad.

4.1.2 Proceso industrial

Como se ha comentado previamente, el proceso industrial de la síntesis de amoníaco se compone de dos partes: la obtención de gas de síntesis, rico en hidrógeno y nitrógeno, y la obtención de amoníaco, con su posterior separación de los reactivos no consumidos y de otros compuestos provenientes del gas de síntesis e inertes en la reacción, como por ejemplo metano o argón.

La configuración de la red de reactores estándar consiste en un proceso con recirculación compuesto por los siguientes elementos: un sistema de reactores catalíticos con condiciones de operación fijas; un sistema de intercambiadores de calor que calienten la corriente de entrada y enfríen la corriente de salida; un separador que permita recoger el amoníaco a la salida con una determinada pureza; y equipamiento necesario para asegurar la correcta recirculación del flujo no reaccionado, con su correspondiente purga (Christiansen, 1995). La Figura 2 muestra una representación sencilla de este proceso:

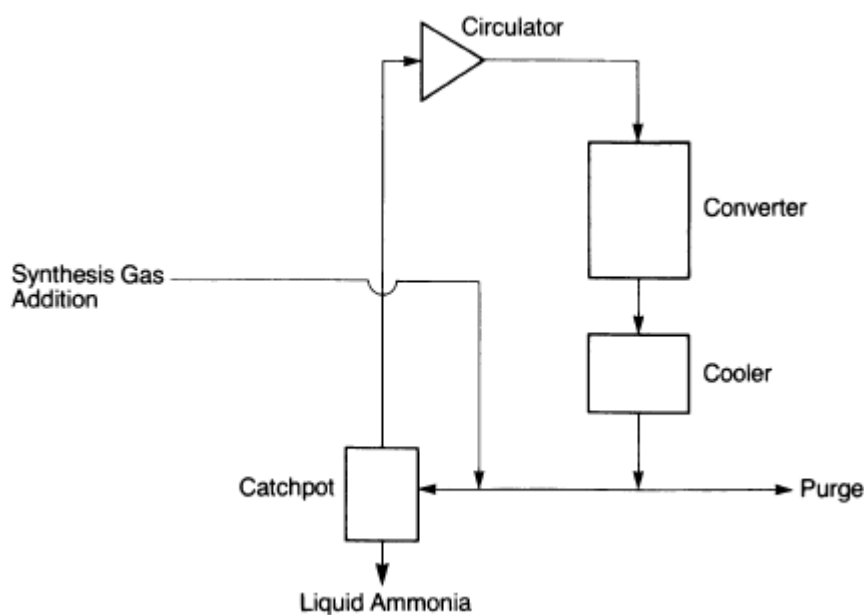


Figura 2. Esquema básico de la red de reactores para la producción de amoníaco (Tamaru, 1991)

Existen una serie de parámetros que dan indicaciones de las condiciones del sistema, como la presión de operación, la temperatura en el separador, las razones de recirculación y de purga y la conversión de la reacción (Christiansen, 1995). Son también objeto de estudio la cantidad de compuestos inertes presentes, la actividad del catalizador y su envenenamiento.

El elemento más importante del proceso de síntesis de amoníaco es el reactor, pues su diseño está íntimamente ligado a los parámetros mencionados anteriormente. Suele ir acompañado de un intercambio de calor entre la entrada y la salida, pudiendo tener distintos modelos en función del diseño. La primera configuración posible es la de enfriamiento interno, con flujo tanto en paralelo como en contracorriente. El flujo en paralelo, como muestra la Figura 4, hace que el refrigerante fluya en el mismo sentido que la corriente, logrando un calentamiento prácticamente adiabático y alcanzando un perfil de composición-temperatura óptimo hacia la salida. En el flujo en contracorriente, mostrado en la Figura 3, fluye en sentido contrario, consiguiendo un calentamiento adiabático similar.

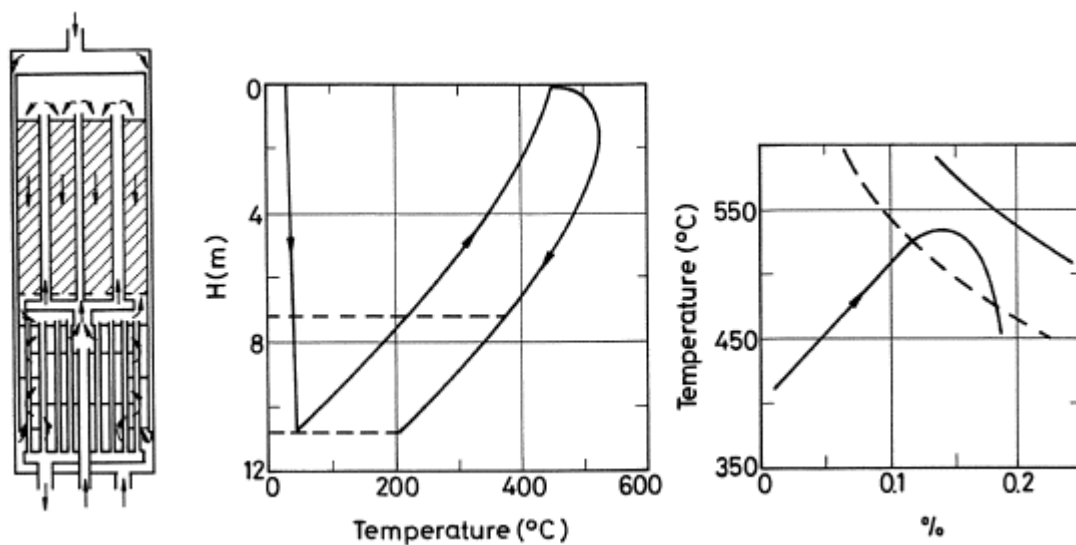


Figura 3. Reactor con enfriamiento interno y flujo en contracorriente (Christiansen, 1995)

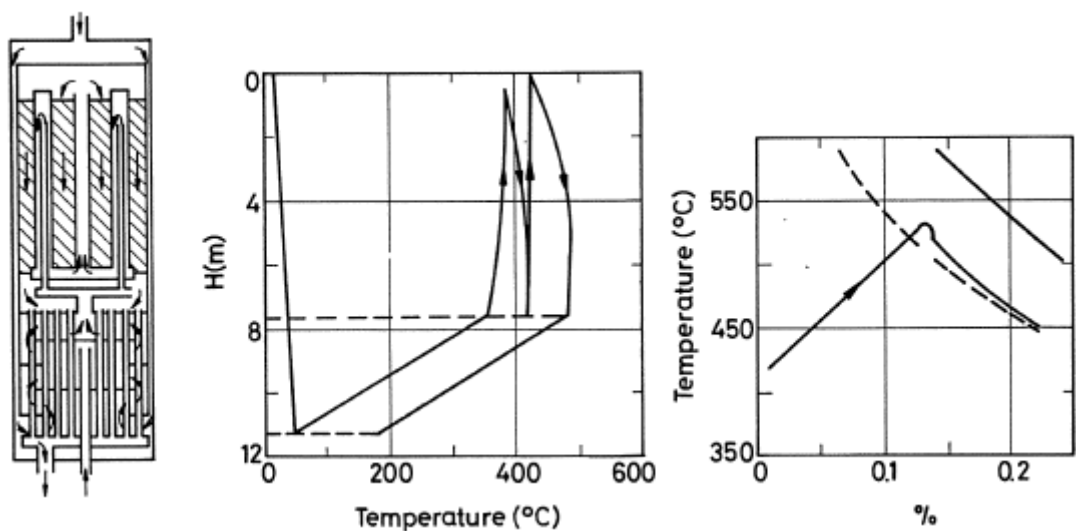


Figura 4. Reactor con enfriamiento interno y flujo en paralelo (Christiansen, 1995)

Estas configuraciones son relativamente poco comunes en los procesos industriales de síntesis de amoníaco. Los dos métodos de intercambio de calor más empleados en la actualidad, tanto por su sencillez como por su eficacia, son la inyección intermedia y el enfriamiento indirecto.

El sistema de intercambio de calor más común en la práctica es el de inyección intermedia, como aparece en la Figura 5. Como se puede apreciar, no hay fluido refrigerante, siendo sustituido por una o más bifurcaciones de la corriente de entrada que se introducen antes de cada lecho catalítico (*cold-shot*). Esta configuración tiene la clara ventaja de no requerir fluido refrigerante, facilitando el diseño del reactor. Sin embargo, presenta cierto inconveniente: como se observa en la gráfica de la derecha, la inyección intermedia reduce la composición de producto en cada lecho, diluyendo consecutivamente la corriente. Esto tiene como consecuencia una conversión máxima menor. Pese a ello, su sencillez a la hora de incluirla en el diseño del reactor hace que sea una opción viable en la actualidad.

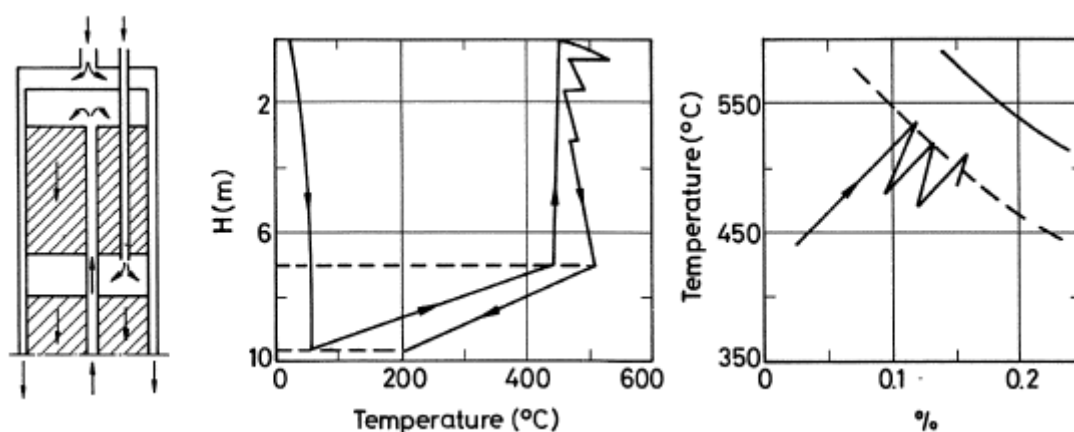


Figura 5. Reactor con inyección intermedia de reactivos (*cold-shot*) (Christiansen, 1995)

La otra opción es el enfriamiento indirecto, mostrado en la Figura 6, que consiste en introducir entre cada lecho catalítico un fluido refrigerante de forma que entre cada lecho haya intercambio de calor. Esto permite al fluido actuar sin estar constantemente en contacto con la corriente, como ocurre en el enfriamiento interno. Su efecto es muy similar al de la inyección intermedia, pero tiene la ventaja de no diluir la corriente conforme avanza por el reactor, dando lugar a una mayor conversión a la salida. En los últimos años, esta configuración está sustituyendo a la inyección intermedia en la industria, tanto en la creación de nuevas plantas de síntesis de amoníaco como en la modificación y mantenimiento de plantas ya establecidas.

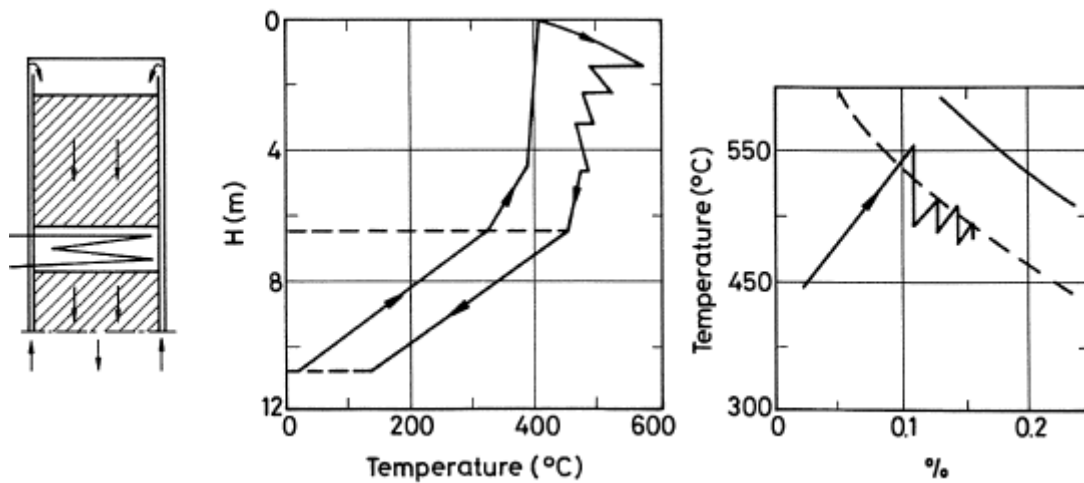


Figura 6. Reactor con enfriamiento indirecto (intercambiador de calor) (Christiansen, 1995)

Respecto al trabajo, el reactor que se tiene en mente a la hora de considerar los casos del proceso de síntesis es el que aparece en la Figura 7. Diseñado por la compañía M. W. Kellogg, se compone de tres lechos catalíticos adiabáticos por los que circula la corriente de entrada, la cual se bifurca previamente para proporcionar un intercambio de calor por inyección intermedia. Las corrientes de entrada y de salida intercambian calor al final.

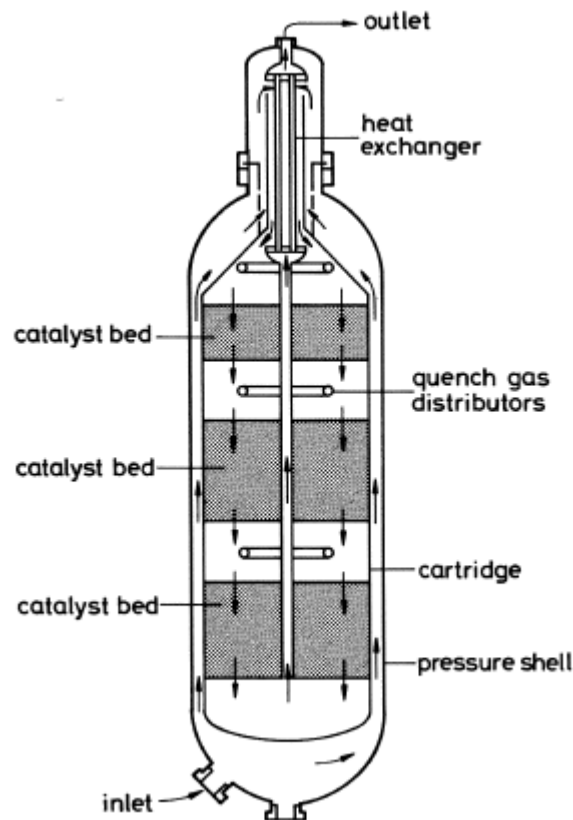


Figura 7. Reactor con inyección intermedia y flujo axial diseñado por Kellogg (Christiansen, 1995)

Se ha tratado con detalle el tipo de reactor por tratarse del núcleo del proceso, siendo imprescindible conocer cómo está diseñado el intercambio de calor incorporado. El resto de componentes de la red de reactores, además de ciertos detalles técnicos del propio reactor como el material de construcción o los soportes, quedan relegados al apartado de la estimación económica. La razón de esta decisión es que los resultados obtenidos en la optimización dependen del tipo de correlación empleada, que puede ser diferente en función del material o del diseño en que se basa dicha correlación.

4.1.3 Optimización

Como en cualquier otro sector con un volumen financiero considerable, el máximo beneficio económico posible tiene un marcado énfasis en la industria química. Teniendo en cuenta la enorme complejidad de los procesos involucrados, es perfectamente razonable invertir tiempo y dinero en analizar y entender todos los detalles para poder mejorar tanto la calidad del resultado como la rentabilidad del proceso, factores que aumentan la competitividad del sector al influir significativamente en el volumen de ventas.

Esto se consigue con la aplicación al proceso químico de la optimización matemática, que consiste, en líneas generales, en obtener el valor extremo de una función determinada (normalmente el beneficio económico) bajo la influencia de una cantidad de variables y restricciones propias del proceso a considerar.

Un ejemplo genérico de problema de optimización es el que muestra la Ecuación 7. Se busca minimizar (o maximizar) una función objetivo dependiente de un conjunto de variables X , teniendo en cuenta una serie de ecuaciones adicionales: desigualdades lineales y no lineales, igualdades lineales y no lineales y límites superior e inferior de parámetros del sistema.

$$\begin{array}{ll}
 \min & f(x) \\
 \text{s. a.} & c(x) \leq 0 \\
 & c_{eq}(x) = 0 \\
 & A \cdot x \leq b \\
 & A_{eq} \cdot x = b_{eq} \\
 & n_{LB} \leq n \leq n_{UB}
 \end{array} \tag{07}$$

Por la naturaleza y complejidad de los procesos químicos, donde un gran número de fenómenos son explicados por ecuaciones no lineales, los problemas de optimización asociados suelen ser de programación no lineal, denominación otorgada cuando la función objetivo, una o varias restricciones, o ambas posibilidades juntas son no lineales. Existen multitud de algoritmos y métodos numéricos desarrollados para la resolución de problemas de optimización no lineal con restricciones, cuya idea básica es simplificar el problema a resolver transformándolo en el equivalente sin restricciones (Caballero, 2011).

El método de optimización empleado en el trabajo es la programación cuadrática sucesiva (SQP). Si bien no es necesaria una explicación detallada, ya que la tarea de optimización la realiza un comando de MATLAB que funciona independientemente del método de optimización empleado, es conveniente tener cierta idea de cómo funciona dicho método. Se trata de un algoritmo de camino no factible (no obliga a que los puntos intermedios cumplan las restricciones) y suele presentar una convergencia muy rápida hacia la solución.

La idea básica del método es transformar un problema no lineal con restricciones en una sucesión de problemas cuadráticos con una mayor facilidad de resolución. Para ello, se aplica el método de Newton a las condiciones de Karush-Kuhn-Tucker del problema, llegando a la Ecuación 8 tras una serie de simplificaciones. Se trata de una ecuación matricial donde: k es el número de la iteración actual; $\nabla f / \nabla h / \nabla g$ son los gradientes de la función objetivo y de las restricciones de igualdad y desigualdad; $\nabla_{xx}L$ es la matriz hessiana asociada a la lagrangiana; λ y μ son los multiplicadores asociados a h y g respectivamente; y d es la diferencia entre la variable X y su valor en la iteración. Se comprueba entonces que tiene una estructura similar a la de un problema cuadrático, como se muestra en la Ecuación 9.

$$\nabla f(x^k) + \nabla h(x^k) \cdot \lambda^k + \nabla g(x^k) \cdot \mu^k + \nabla_{xx}L(x^k, \lambda_i^k, \mu_j^k) \cdot d^k = 0 \quad [08]$$

$$h(x^k) + \nabla h^T(x^k) \cdot d^k = 0$$

$$g(x^k) + \nabla g^T(x^k) \cdot d^k = 0$$

$$\min \quad \nabla f^T(x^k) \cdot d^k + \frac{1}{2} \cdot d^T \cdot \nabla_{xx}L(x^k, \lambda_i^k, \mu_j^k) \cdot d^k \quad [09]$$

$$\text{s. a.} \quad h(x^k) + \nabla h^T(x^k) \cdot d^k = 0$$

$$g(x^k) + \nabla g^T(x^k) \cdot d^k = 0$$

4.1.4 Costes económicos

Tal como se comenta en el fundamento teórico, este apartado incluye detalles no vistos en el proceso industrial junto a sus correspondientes correlaciones. De esta manera, al introducir esta información junto a la evaluación de costes, se evitan problemas a la hora de mencionar materiales de construcción o configuraciones mencionadas en el proceso industrial que no se correspondan con las ecuaciones económicas disponibles.

Para obtener una buena estimación de los costes del proceso, se emplea como aproximación económica el método preliminar (Seider, 2016) desarrollado por Guthrie. Este método emplea una serie de ecuaciones obtenidas específicamente para maquinaria industrial con ciertas especificaciones, afinando la estimación económica a costa de las posibles limitaciones de uso de las correlaciones por no corresponder o bien las especificaciones o bien el rango de aplicabilidad.

Comenzando por el reactor, hay que considerar cada una de sus partes por separado. En primer lugar, se evalúa la carcasa que envuelve los lechos adiabáticos catalizados. Al tratarse de una carcasa vertical, su coste viene dado por la Ecuación 10, donde W es el peso de la carcasa calculado según la Ecuación 11. De los parámetros presentes en esta última expresión, D_i (2 m = 6.56168 ft) es el diámetro de la carcasa en ft, t_s es su espesor, L es su longitud en ft y ρ (0.284 lb/in³) es la densidad del material empleado (acero al carbono).

El espesor incluye, como muestra la Ecuación 12, la presión de diseño P_d y la eficiencia de soldadura E (1 para espesores elevados). El cálculo de P_d aparece en la Ecuación 13, siendo P la presión de operación (150 atm). En cuanto a la longitud de la carcasa, calculada en la Ecuación 14, influyen el factor de diseño f (0.4), la longitud del intercambiador interno L_{HEX} (10 m) y la suma de las longitudes de los lechos catalíticos adiabáticos L_{AB} (1.5+2+2.5 m).

$$C_V (\$) = \exp[7.1390 + 0.18255 \cdot \ln(W) + 0.02297 \cdot \ln(W)^2] ; 4200 \leq W \leq 1000000 \quad [10]$$

$$W (\text{lb}) = \pi \cdot (D_i \times 12 + t_s) \cdot (L \times 12 + 0.8 \cdot D_i \times 12) \cdot t_s \cdot \rho \quad [11]$$

$$t_s (\text{in}) = \frac{P_d \cdot D_i \times 12}{2 \cdot S \cdot E - 1.2 \cdot P_d} \quad [12]$$

$$P_d (\text{psi}) = 1.1 \cdot P \times 14.598 ; 1000 \leq P \times 14.598 \quad [13]$$

$$L (\text{ft}) = (1 + f) \cdot (L_{AB} + L_{HEX}) \times 3.28084 \quad [14]$$

Una vez establecido el coste de la carcasa, queda añadir los soportes necesarios y los lechos de catalizador. El precio de los soportes viene dado por la Ecuación 15, mientras que el precio del catalizador se muestra en la Ecuación 16, donde V_c viene expresado en $\$/ft^3$.

$$C_{PL} (\$) = 410 \cdot D_i^{0.73960} \cdot L^{0.70684} ; \quad 3 \leq D_i \leq 21 , \quad 12 \leq L \leq 40 \quad [15]$$

$$C_C (\$) = 500 \cdot V_C \quad [16]$$

El último elemento del reactor es el intercambiador de calor interno que permite poner en contacto la corriente caliente de salida con la corriente fría de entrada, eliminando la necesidad de emplear un fluido refrigerante (inyección intermedia). Su coste viene determinado por la Ecuación 17, donde F_P es el factor de presión, F_M es el factor de construcción, F_L es el factor de corrección tubular (1 porque $L_{HEX} = 19.69 \text{ ft} \approx 20 \text{ ft}$) y C_B es el coste base del intercambiador de calor de cabezal fijo.

La Ecuación 18 muestra el cálculo de F_P (teniendo en cuenta que P se convierte previamente a psi), mientras que el cálculo de F_M viene dado por la Ecuación 19, donde A es el área de intercambio de calor y tanto a como b son constantes relacionadas con el material empleado (2.7 y 0.07 respectivamente; acero inoxidable, tanto tubos como carcasa). El coste base se muestra en la Ecuación 20, que requiere el cálculo de A recogido en la Ecuación 21, donde q es el calor intercambiado en kcal/h, U es el coeficiente global de transferencia de calor (se asume un valor de $300 \text{ kcal/h/m}^2/^\circ\text{C}$) y AT_{ml} es la temperatura media logarítmica, calculada en la Ecuación 22 a partir de las temperaturas de entrada (*inside*) y salida (*outside*) de la corriente caliente (T_{Hi} y T_{Ho}) y la corriente fría (T_{Ci} y T_{Co}).

$$C_{HEX} (\$) = F_P \cdot F_M \cdot F_L \cdot C_B \quad [17]$$

$$F_P = 0.9803 + 0.018 \cdot \left(\frac{P}{100}\right) + 0.0017 \cdot \left(\frac{P}{100}\right)^2 ; \quad 100 \leq P_d \leq 2000 \quad [18]$$

$$F_M = a + \left(\frac{A}{100}\right)^b \quad [19]$$

$$C_B (\$) = \exp[11.4185 - 0.9228 \cdot \ln(A) + 0.09861 \cdot \ln(A)^2] ; \quad 150 \leq A \leq 12000 \quad [20]$$

$$A (\text{ft}^2) = \frac{q}{U \cdot \Delta T_{ml}} \times 3.28084^2 \quad [21]$$

$$\Delta T_{ml} (^\circ\text{C}) = \frac{(T_{Hi} - T_{Co}) - (T_{Ho} - T_{Ci})}{\ln\left(\frac{T_{Hi} - T_{Co}}{T_{Ho} - T_{Ci}}\right)} \quad [22]$$

Las ecuaciones anteriores referidas al intercambiador de calor son válidas para los enfriadores que condensan la corriente de salida del reactor, siendo necesaria la adición del coste del refrigerante. La temperatura de la corriente de salida, tras calentar la corriente de entrada, se encuentra alrededor de 200 °C. Por otra parte, la temperatura de ebullición del amoníaco es de -77.71 °C a 1 atm (Appl, 1999); como la presión de la corriente de salida es bastante mayor, dicha temperatura será mayor. Sabiendo estos dos extremos, se pueden emplear dos fluidos refrigerantes distintos (Seider, 2016): agua (corriente fría a 30 °C, coste de 6000 \$/año por cada 1000000 kcal/h consumidos) y etano (corriente fría a -90 °C, coste de 25000 \$/año por cada 1000000 kcal/h consumidos) en sendos enfriadores previos a la entrada al separador, siendo los respectivos costes C_{R1} y C_{R2} .

El coste del separador, C_F , se calcula con las Ecuaciones 10, 11, 12 y 13 de manera análoga al coste de la carcasa del reactor. La longitud del separador se calcula suponiendo que se encuentra lleno hasta la mitad de líquido y que tiene un tiempo de residencia de 10 min, como indica la Ecuación 23, donde Q es el caudal volumétrico de la fase líquida a la salida de la corriente líquida en m³/h. Considerando además una relación diámetro-longitud de 1/3, señalada en la Ecuación 24, se puede obtener la longitud del separador a partir de la expresión del volumen para un cilindro, como recoge la Ecuación 25.

$$V \text{ (ft}^3\text{)} = \frac{Q \times 3.28084^3}{0.5} \times \frac{10}{60} \quad [23]$$

$$D_i \text{ (ft)} = \frac{L}{3} \quad [24]$$

$$L \text{ (ft)} = \left(\frac{36 \cdot V}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad [25]$$

Para estimar el coste del compresor necesario para igualar la presión de la corriente de recirculación a la de la entrada al reactor (debido a la caída de presión producida a lo largo del reactor), se emplea la Ecuación 26, que corresponde a un compresor centrífugo fabricado con acero al carbono y con accionamiento por motor eléctrico y donde P_c es la potencia consumida en CV.

$$C_p \text{ ($) } = \exp[9.1553 + 0.63 \cdot \ln(P_c)] ; 200 \leq P_c \leq 30000 \quad [26]$$

Un componente presente en varias plantas modernas de síntesis de amoníaco es una membrana de separación de hidrógeno. Implementada en la corriente de purga, permite recuperar un elevado porcentaje de hidrógeno no reaccionado, pudiéndose recircular al reactor. El modelado de su carcasa es similar al del separador, con ciertas observaciones: se emplea el caudal volumétrico de entrada en la Ecuación 23, se considera que la carcasa se encuentra nominalmente llena de líquido (elimina la división entre 0.5), cambia el tiempo de residencia del líquido a 5 min y mantiene la relación diámetro-longitud de 1/3. La membrana tiene un precio fijo de 200000 \$. Sumando el coste de la carcasa y la membrana, se tiene C_M .

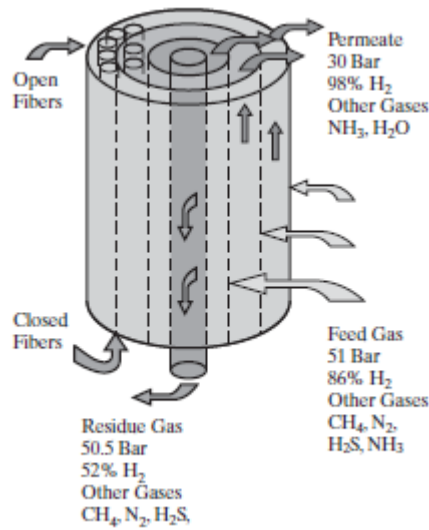


Figura 8. Esquema de una membrana de separación de hidrógeno (Seider, 2016)

Por último, falta por considerar el coste de la materia prima y el beneficio obtenido por la venta del producto. Se toma como precio de venta del amoníaco 0.6 \$/kg. Como la sección de gas de síntesis no se ha considerado en este trabajo, se toma un valor intermedio entre el precio del metano (0.2 \$/kg) y del amoníaco, adquiriendo un coste orientativo de 0.4 \$/kg.

Una vez establecidas las correlaciones económicas para cada elemento del proceso, se puede calcular el coste total de instalación del proceso como aparece en la Ecuación 27. Finalmente, se debe normalizar cada coste de acuerdo con el CEPCI, un índice financiero ligado a la industria química, obteniendo el beneficio mostrado en la Ecuación 28.

$$C_T (\$) = C_V + C_{PL} + C_C + C_{HEX} + C_F + C_P + C_M \quad [27]$$

$$C_{2019} (\$) = \frac{607.5}{567} \cdot (I_{NH_3} - C_{Et} - C_T) - \frac{607.5}{394} \cdot (C_{R1} + C_{R2}) \quad [28]$$

4.2 Caso inicial

Se estudia en esta sección el modelo simplificado de la red de reactores (Seider, 2016): solo se encuentra presente el reactor, incluyendo los lechos y el intercambiador de calor interno. En la Figura 9 se puede apreciar el esquema básico a seguir. Entra al sistema una mezcla de dos corrientes, una proveniente de la sección del gas de síntesis y otra de la recirculación del proceso; previa entrada al reactor, la corriente se divide en tres ramificaciones para proporcionar inyección intermedia en cada lecho adiabático catalítico. La rama principal se calienta en contacto con la corriente de salida y, tras atravesar el primer lecho, se le une la primera ramificación. Una vez atraviesa el segundo lecho, se le une la segunda ramificación. Por último, le cede calor a la corriente de entrada antes de salir del reactor.

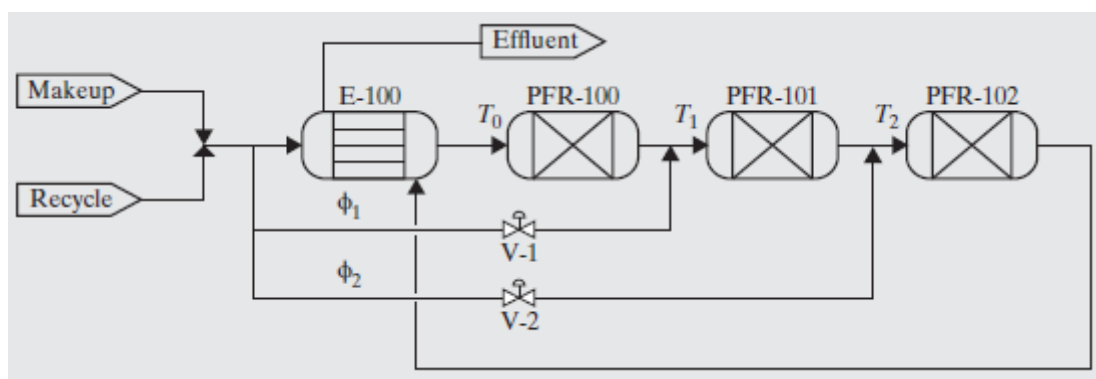


Figura 9. Esquema de la red de reactores para el caso inicial (Seider, 2016)

Como se puede comprobar, se trata de un modelo muy sencillo al no incorporar el ciclo de recirculación (la corriente de recirculación tiene valores fijos e independientes de la corriente de salida del reactor) ni el tratamiento post-reacción (condensación del amoníaco, separación y purga). Se trata, por tanto, de un caso idóneo para entender el proceso de síntesis de manera general, así como supone una buena base para trabajar el método de optimización.

4.2.1 Condiciones de partida

Se tiene un reactor como el mostrado en el apartado 4.1.2, compuesto en su interior por tres lechos adiabáticos catalizados y un intercambiador de calor interno, al que se alimentan dos corrientes de caudal y composición conocidas y recogidas en la Tabla 1. Se conoce además el diámetro del reactor (y, por ende, de los lechos) y la longitud de cada lecho, así como la fracción de volumen de catalizador y su tamaño de partícula.

Tabla 1. Caudal y composición molar de las corrientes de entrada al reactor (Seider, 2016)

	Gas de síntesis	Recirculación
Flujo molar (kmol/h)	20000	40000
Temperatura (°C)	25	
Presión (atm)	150	
Composición N ₂ (%)	24	20
Composición H ₂ (%)	72	61
Composición NH ₃ (%)	0	1.5
Composición CH ₄ (%)	3	13
Composición Ar (%)	1	4.5

Como se ha comentado en el fundamento teórico, la razón de separación de la corriente de entrada afecta a la conversión, por lo que se pretende hallar la razón óptima que permita obtener la máxima producción de amoníaco y, por otra parte, el máximo beneficio posible considerando los costes de cada elemento.

4.2.2 Preparación en HYSYS

Una vez establecidas las condiciones de partida, se procede al modelado de la red de reactores. Para ello, se emplea Aspen HYSYS, un potente simulador de procesos químicos con el que se pueden simular de manera visual y precisa diversos procesos químicos complejos.

En primer lugar, se deben registrar los compuestos presentes en el proceso independientemente de su participación en la reacción, que son los incluidos en la Tabla 1. Una vez registrados, se introduce la reacción de síntesis de amoníaco vista en la Ecuación 1, especificando las constantes cinéticas, los coeficientes de los compuestos presentes y la base de cálculo, tal como se muestra en la Figura 10. Por último, se elige un método termodinámico para la simulación del proceso, siendo elegido el conocido como SRK por su buen comportamiento con componentes polares como el amoníaco, además de presentar buenas correlaciones a partir de datos reales del proceso de síntesis (Bland, 2015).

Kinetic Reaction: Ammonia Reaction

Stoichiometry and Rate Info

Component	Mole Wt.	Stoich Coeff	Fwd Order	Rev Order
Hydrogen	2,016	-1,500	1,50	0,00
Nitrogen	28,013	-0,500	0,50	0,00
Ammonia	17,030	1,000	0,00	1,00
Add Comp				

Basis

Basis	Partial Pres
Base Component	Nitrogen
Rxn Phase	VapourPhase
Min. Temperature	-273,1 C
Max Temperature	3000 C

Basis Units: atm
Rate Units: kmole/m3-s

Forward Reaction

A	10000
E	91000
b	<empty>

Reverse Reaction

A'	1,3000e+010
E'	1,4000e+005
b'	<empty>

Equation Help

$r = k \cdot f(\text{Basis}) - k' \cdot f'(\text{Basis})$

$k = A \cdot \exp \{ -E / RT \} \cdot T^b$

$k' = A' \cdot \exp \{ -E' / RT \} \cdot T^{b'}$

T in Kelvin

Balance Error: 0,00000
Reaction Heat (25 C): -9,1e+04 kJ/kgmole

Ready

Figura 10. Interfaz de la ecuación cinética de la síntesis de amoniaco en Aspen HYSYS (elaboración propia)

Con las propiedades ya definidas, se procede a reproducir el esquema mostrado en la Figura 9 empleando la paleta de bloques, que contiene multitud de elementos capaces de simular con precisión diversos procesos químicos. De entre todos los elementos posibles, se seleccionan: corrientes de materia entre cada componente del proceso, corrientes de energía para cada lecho (posteriormente igualadas a 0 para especificar su comportamiento adiabático), mezcladores que unen corrientes de materia a la misma presión, tres reactores de flujo pistón que hacen la función de lechos catalizados, un separador que divide la corriente de entrada para aplicar la inyección intermedia al reactor y un intercambiador que pone en contacto la corriente caliente de salida con la corriente fría de entrada.

El diagrama resultante se puede consultar en el Anexo II. No es necesario modificar ninguna propiedad de los elementos presentes, pues el archivo de MATLAB elaborado a continuación se encarga de introducir todos los datos necesarios; sin embargo, sí es importante preservar los nombres mostrados en el diagrama, ya que MATLAB registra las propiedades de cada bloque del proceso a partir de su nombre al conectar con Aspen HYSYS. Queda claro, por tanto, que el rol de la simulación del proceso es preparar el modelo matemático de la síntesis de amoniaco, compuesto por una ingente cantidad de correlaciones compleja entrelazadas, para su optimización mediante una conexión externa que introduzca al inicio los datos necesarios, de modo que el contacto con la simulación sea mínimo.

4.2.3 Preparación en MATLAB

Tras acabar el apartado de simulación, se aborda el grueso del trabajo: la elaboración de un conjunto de archivos encargados de realizar la optimización del proceso. Estos archivos, denominados *scripts*, son creados con la ayuda de MATLAB, un programa de uso académico con un lenguaje de programación intuitivo y muy eficaz a la hora de resolver complejos problemas matemáticos. Las líneas de código que componen cada archivo se encuentran en el Anexo I y contienen comentarios que aclaran la función de cada comando empleado; no obstante, en este apartado se explicarán los detalles más importantes de los *scripts* para dar una idea básica tanto del uso de MATLAB como del traslado del planteamiento teórico a un lenguaje de programación.

En primer lugar, se necesita establecer una conexión externa con Aspen HYSYS. Para ello, se utiliza el código mostrado en la Figura 11, que enlaza un archivo de Aspen HYSYS abierto con MATLAB. Como se puede apreciar, en la última línea hay un punto y una clase acompañando a HyCase (el archivo de Aspen HYSYS integrado en MATLAB). Esto se debe a que Aspen HYSYS trabaja con programación orientada a objetos, en la cual cada elemento puede tener una serie de clases o propiedades incluidas en su definición. En este caso, se está activando la clase Visible de HyCase, que permite mantener abierto el archivo de Aspen HYSYS. La programación orientada a objetos sirve, como se verá a continuación, para editar desde MATLAB cada componente del proceso simulado.

```
feature('COM_SafeArraySingleDim',1);  
HyApp = actxserver('HYSYS.Application');  
HyCase = get(HyApp,'ActiveDocument');  
HyCase.Visible = 1;
```

Figura 11. Código de 'OptimizationMainFile.m' para conexión externa (elaboración propia)

Una vez establecida la conexión externa, se procede a registrar cada componente del archivo de Aspen HYSYS e introducir los valores de las variables correspondientes. Sirve como ejemplo la Figura 12, donde el comando *get* permite registrar en MATLAB las propiedades de la corriente proveniente de la sección del gas de síntesis. Una vez incorporadas sus clases a MATLAB, se puede acceder a ellas desde el mismo programa, así como editar sus valores. Esto permite una completa independencia del proceso simulado en cuanto a la variación de datos, relegando al archivo de Aspen HYSYS a contener las ecuaciones químicas a emplear.


```

HyMakeup = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Makeup');
HyMakeup.TemperatureValue = 25; % °C
HyMakeup.PressureValue = 150*101.325; % kPa
HyMakeup.MolarFlowValue = 20000/3600; % kgmole/s
HyMakeup.ComponentMolarFractionValue = [72,24,0,3,1]'/100;

```

Figura 12. Código de 'OptimizationMainFile.m' para editar la corriente de síntesis (elaboración propia)

Una vez se han registrado todos los elementos presentes en el archivo de Aspen HYSYS y se han introducido los datos que proporciona el problema, es el momento de plantear en MATLAB el problema de optimización. Recordando lo comentado en el fundamento teórico y aplicando las condiciones del enunciado, se tiene el problema de optimización mostrado en la Ecuación 28:

$$\begin{aligned}
 &\max \quad m_{\text{NH}_3}(\varphi_1, \varphi_2) \\
 &\text{s. a.} \quad f(x) = 0 \\
 &\quad T_1 > 300 \text{ }^\circ\text{C} \\
 &\quad T_2 > 300 \text{ }^\circ\text{C} \\
 &\quad \varphi_1 + \varphi_2 \leq 0.6
 \end{aligned}
 \tag{28}$$

Como se puede observar, se busca maximizar el caudal a la salida del reactor de amoníaco (o lo que es lo mismo, maximizar la conversión global) teniendo en cuenta una serie de restricciones: la aplicación de las ecuaciones cinéticas y los balances de materia y energía en el proceso (proporcionados por Aspen HYSYS), límites inferiores de temperatura a la entrada del segundo y el tercer lecho y un límite superior para la suma de razones de separación de la corriente de entrada.

Para trasladar el planteamiento anterior a MATLAB, se emplea el comando *fmincon*, mostrado en la Figura 13. Su sintaxis está preparada para introducir la función objetivo y las restricciones de manera orientativa. Su complejidad radica en el uso de *scripts* adicionales que cumplen el rol de función objetivo y de restricciones no lineales. Estos *scripts* se conectan al principal mediante la llamada a *fmincon*, pero no comparten variables en común; por ello, es necesario introducir de nuevo ciertas expresiones presentes en el archivo principal en los *scripts* adicionales. De esta forma, dichos *scripts* devuelven el cálculo realizado en cada iteración al archivo principal, repitiendo el ciclo hasta converger al máximo o mínimo de la función objetivo, como se muestra en la Figura 14.

```

Bypass1Value      = 0.10;
Bypass1LowerBound = 0.00;
Bypass1UpperBound = 0.40;
Bypass2Value      = 0.10;
Bypass2LowerBound = 0.00;
Bypass2UpperBound = 0.40;

xGuess            = [Bypass1Value,Bypass2Value];
xLB               = [Bypass1LowerBound,Bypass2LowerBound];
xUB               = [Bypass1UpperBound,Bypass2UpperBound];
xcfn              = [1,1];
ncfn              = 0.6;

options = optimoptions(@fmincon,'Algorithm','sqp','Display','iter',...
    'TolCon',1e-6,'TolFun',1e-6,...
    'DiffMinChange',0,'FinDiffRelStep',1e-4,...
    'OutputFcn',@OptimizationOutput);

[x,fval,exitflag,output,...
    lambda,grad,hessian] = fmincon(@OptimizationFunction,xGuess,...
    xcfncfn,ncfn,[],[],xLB,xUB,...
    @OptimizationConstraints,...
    options);

```

Figura 13. Código de 'OptimizationMainFile.m' para resolver la optimización (elaboración propia)

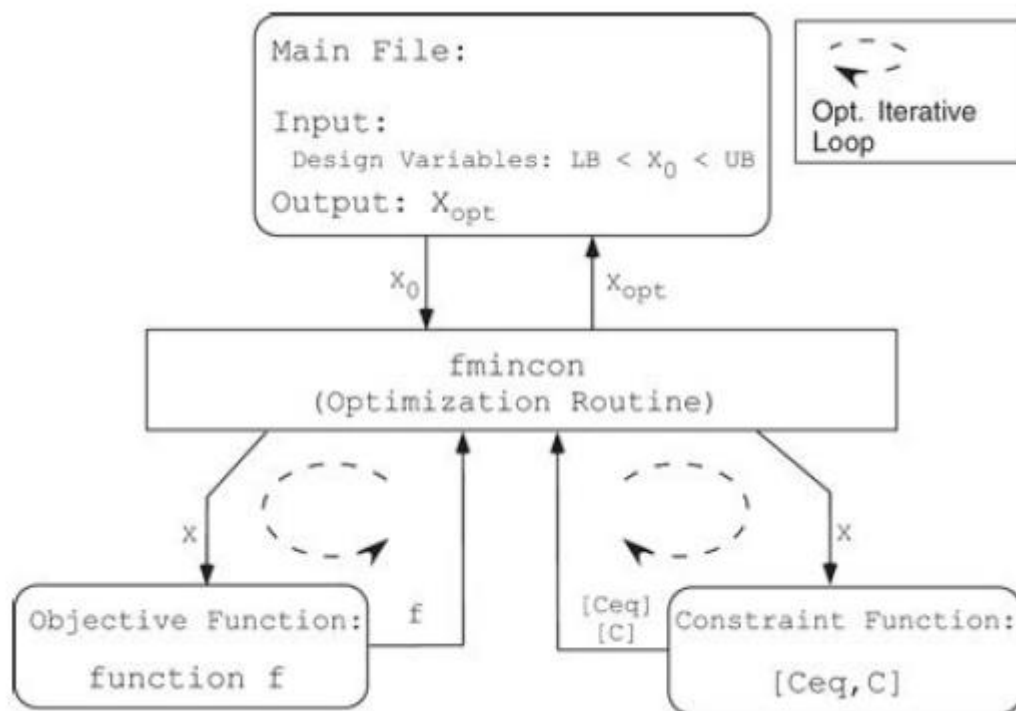


Figura 14. Diagrama de flujo del comando *fmincon* (Messac, 2015)

El funcionamiento de los *scripts* encargados de procesar la función objetivo y las restricciones es el siguiente: cuando se realiza la llamada a *fmincon*, el archivo principal manda un valor inicial a dichos *scripts*, que evalúan la función asignada para ese valor y devuelven el resultado al archivo principal. Entonces, *fmincon* evalúa si se ha alcanzado el mínimo/máximo posible (el criterio depende del algoritmo empleado) y a su vez se cumplen las restricciones. En caso afirmativo, el comando para la ejecución, habiendo logrado su objetivo; en caso contrario, *fmincon* procede a una sucesiva interacción, mandando el último resultado de las variables optimizadas a los *scripts* de función objetivo y de restricciones para una nueva evaluación. Se forma de esta manera un ciclo de iteraciones.

El anexo I contiene comentarios con un mayor grado de detalle sobre el procedimiento seguido por los *scripts* auxiliares del comando *fmincon*. Se incluye asimismo otro *script* auxiliar encargado de almacenar datos de cada iteración en el archivo principal. Respecto a la evaluación económica, es cuestión de introducir las ecuaciones vistas en el fundamento teórico y cambiar la función objetivo al beneficio económico obtenido (ingresos por venta de amoniaco menos costes de operación e instalación de elementos), de manera análoga al caso visto con el caudal de salida de amoniaco. En el anexo I se encuentra el *script* con el beneficio económico como función objetivo.

4.3 Caso ampliado

Una vez evaluado el caso inicial, se puede proceder al planteamiento de un caso de mayor complejidad. Los detalles a añadir han sido explicados previamente, pero es conveniente volver a mencionarlos: la condensación del amoniaco de la corriente de salida del reactor, su separación de la corriente de vapor, la recirculación de esta corriente y el aprovechamiento del hidrógeno perdido en la purga.

Pese a que el método a seguir es análogo al caso inicial (salvo una mayor cantidad de correlaciones económicas), estas adiciones han demostrado ser un tanto difíciles de tratar. El hecho de incluir la recirculación en el cálculo conjunto entre Aspen HYSYS y MATLAB ha elevado la carga de cálculo considerablemente, al incluir iteraciones dentro de iteraciones (el simulador itera hasta igualar las corrientes de recirculación, momento en el que *fmincon* envía información a los *scripts* auxiliares). Se comentará más en el apartado de resultados.

5 RESULTADOS

Mediante la elaboración y ejecución de un conjunto de scripts en MATLAB con apoyo de Aspen HYSYS, se ha conseguido estudiar el comportamiento del proceso de síntesis de amoníaco ante la influencia de la razón de separación de la corriente de entrada, parámetro decisivo en la rentabilidad del proceso al afectar cuantitativamente a la conversión obtenida.

5.1 Caso inicial

Los resultados de la optimización inicial que tenía por objetivo maximizar la cantidad de amoníaco obtenido a la salida del reactor han sido los esperados. Antes de comenzar el método de optimización, como se puede comprobar en el código empleado, se ha probado una configuración inicial para las razones de separación de [0.1, 0.1]. Una vez simulado el proceso con estos valores, se ha representado en la Figura 15 la trayectoria de la corriente conforme esta avanza por el reactor. Se aprecia que el comportamiento del reactor es el característico de un reactor con inyección interna; sin embargo, es notable la baja conversión alcanzada, tratándose de una configuración subóptima.

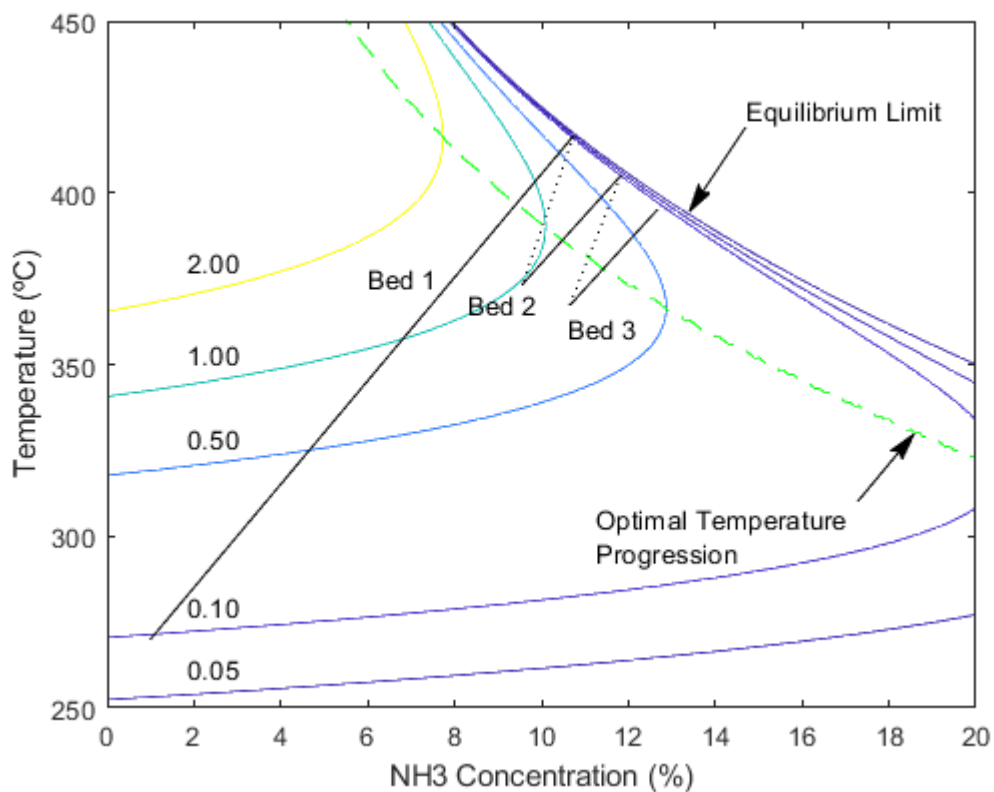


Figura 15. Trayectoria composición-temperatura en el reactor para $\phi = [0.1, 0.1]$ (elaboración propia)

La misma representación con la configuración de separación óptima [0.2267, 0.2405], mostrada en las Figuras 16 y 17, presenta una mayor composición final de amoníaco.

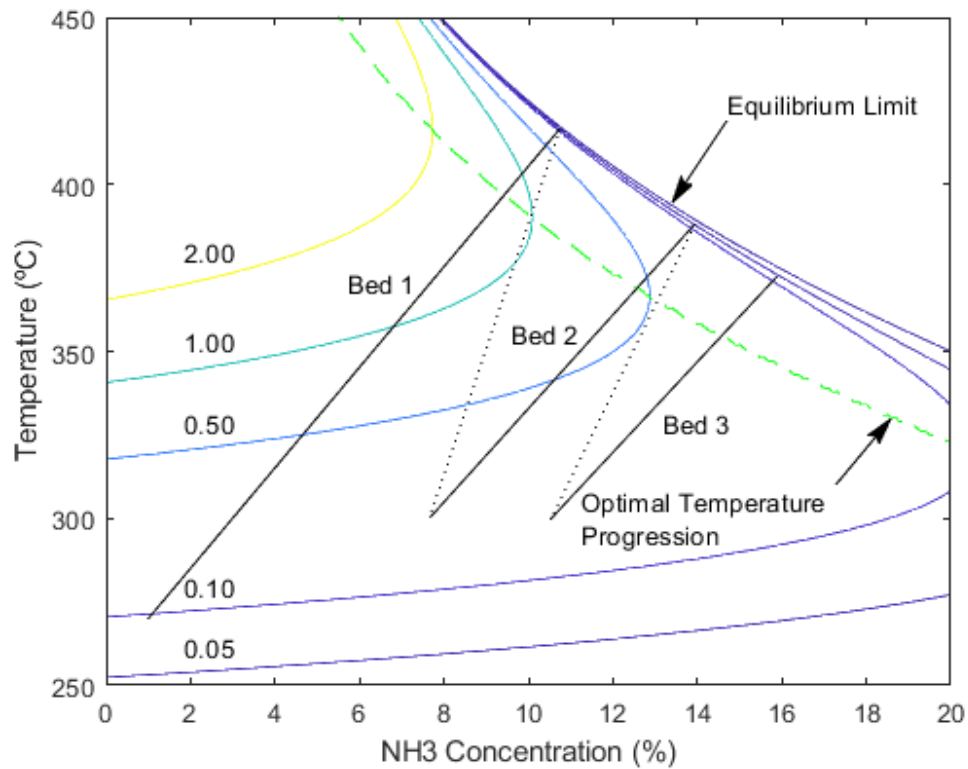


Figura 16. Trayectoria composición-temperatura en el reactor para $\phi = [0.2267, 0.2405]$ (elaboración propia)

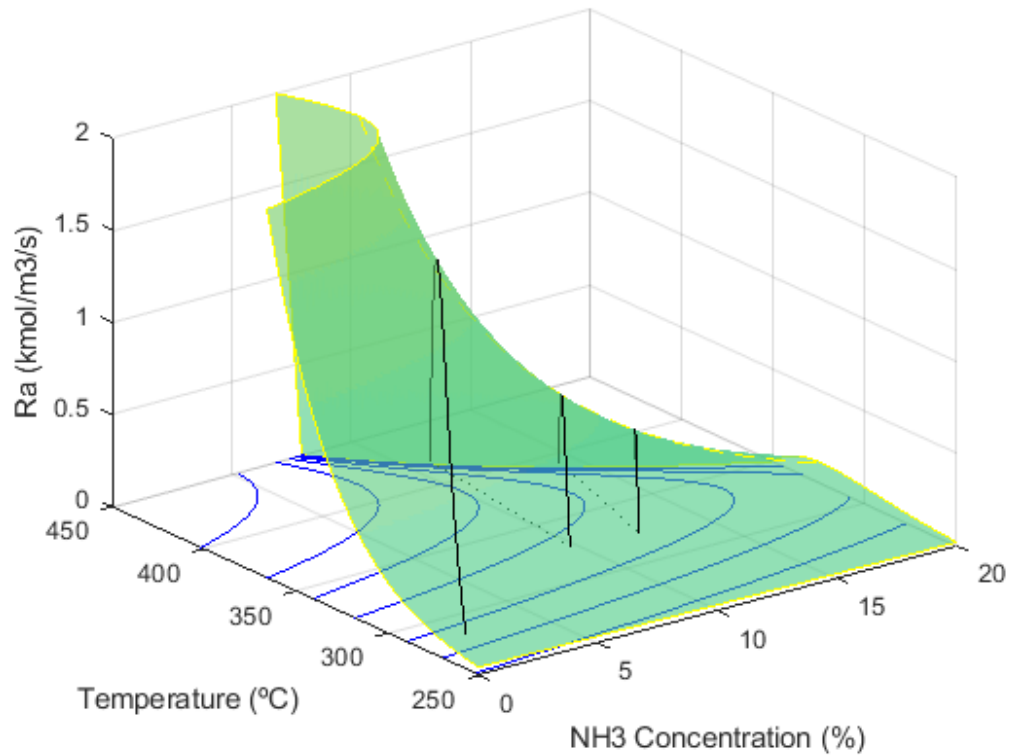


Figura 17. Trayectoria composición-temperatura en el reactor para $\phi = [0.2267, 0.2405]$ (elaboración propia)

Otro aspecto digno de mención es la convergencia del algoritmo de optimización empleado. Mediante el *output* del comando *fmincon*, se pueden guardar variables calculadas tanto en el *script* de la función objetivo como en el de las restricciones en cada iteración, pudiendo obtener una variación de valores como en la Figura 18. Pese a que la gráfica indica que el algoritmo ha necesitado cinco iteraciones, eso se debe a que la tolerancia impuesta es ínfima: de hecho, se aprecia que, ya en la segunda iteración, el valor alcanzado de las variables apenas difiere del obtenido en la quinta iteración.

Por último, si se observan atentamente las gráficas obtenidas de composición-temperatura obtenidas, se puede notar que la corriente que atraviesa en reactor siempre sale de cada lecho habiendo alcanzado el equilibrio, al contrario de lo que se ha visto en las gráficas mostradas en el fundamento teórico. De hecho, el perfil de temperaturas en cada lecho alcanza la temperatura de salida hacia la mitad del lecho. Esto puede tener su explicación en un posible sobredimensionamiento del volumen de catalizador, con el fin de ralentizar el efecto del envenenamiento (pérdida de vida útil), que tendría un efecto negativo en la conversión alcanzada con el paso del tiempo.

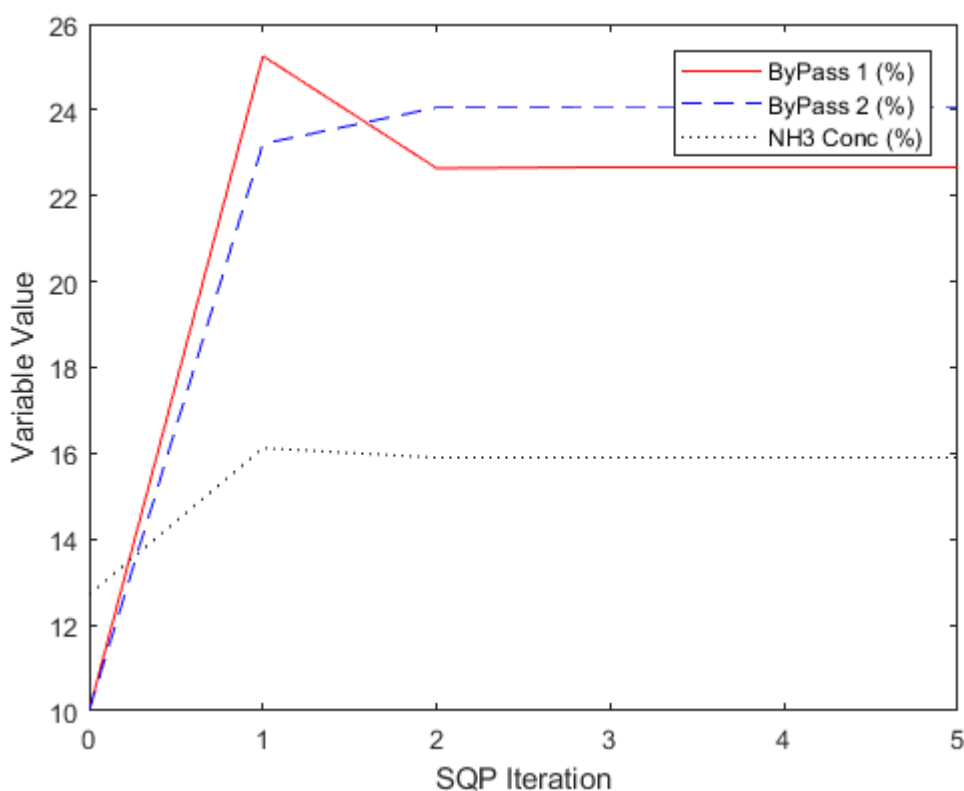


Figura 18. Valor de la razón de separación en cada iteración realizada (elaboración propia)

Con respecto a la evaluación económica, se ha considerado el beneficio obtenido en un año de funcionamiento del proceso, teniendo en cuenta la venta del amoniaco producido, el coste de la materia prima y el coste del equipamiento empleado. Curiosamente, las razones de separación obtenidas tras cambiar la función objetivo son las mismas que para la optimización del caudal de amoniaco obtenido. Sin embargo, esto en realidad no es tan curioso, pues se sabe a partir del fundamento teórico que la inyección intermedia de reactivos influye en la conversión alcanzada. Lo que sí es curioso es el beneficio conseguido, de unos 530 millones de dólares en un año contando el coste del equipamiento. Esto puede tener su explicación en que el caudal de amoniaco producido por esta planta es bastante superior al de una planta de producción de amoniaco estándar, debido a que las condiciones iniciales no son rigurosamente reales.

5.2 Caso ampliado

Tras la evaluación de los resultados obtenidos para el caso inicial, con claras simplificaciones y en general alejado de lo común en las plantas de amoniaco reales, el análisis de un proceso más cercano a la realidad parece prometedor. Sin embargo, no ha podido ser el caso, o por lo menos no de la forma rigurosa que se esperaba en un principio.

Para empezar, la mera adición de una recirculación al sistema aumenta en gran medida la dificultad impuesta a MATLAB a la hora de iterar, sobre todo cuando Aspen HYSYS necesita realizar iteraciones para cuadrar las corrientes que rodean a la herramienta *Recycle*. Esto tiene un efecto claro en el número de iteraciones que ambos programas han de efectuar, y el problema se acentúa aún más cuando se busca una tolerancia pequeña para dar con el máximo. Debido al limitado hardware disponible durante la realización del trabajo, solo se han podido completar sendos ciclos de iteraciones aplicando tolerancias muy elevadas en ambos programas, lo que irónicamente perjudica al método de optimización, ya que aumenta la probabilidad de tener problemas de convergencia como hallar un falso máximo.

Esta limitación técnica ha sido el principal escollo en la optimización del proceso, pero también hay resultados positivos. La adición de nuevas correlaciones económicas apenas afecta al rendimiento de la operación, y se puede aventurar sin mucho error que la razón óptima para este caso coincida con el caso inicial por su gran influencia en la conversión.

6 CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se ha aplicado un método de optimización numérica al proceso de síntesis de amoníaco, de importancia significativa en la industria química, a partir de unas condiciones iniciales dadas. Para ello, ha sido necesaria una investigación previa sobre el proceso industrial en cuestión, reuniendo un compendio de información útil con el fin de comprender mejor los aspectos que rodean a la reacción, así como poder prever ciertos comportamientos antes de obtener resultados. Ha sido imprescindible, además, el uso conjunto de dos potentes herramientas bastante empleadas en la ingeniería química como son Aspen HYSYS y MATLAB. El dominio de estos dos programas necesario para abordar el trabajo es considerable: no solo poseen una inmensa cantidad de elementos y comandos, sino que requieren saber lo que se está haciendo en todo momento, ya que sus métodos de cálculo pueden arrojar resultados incoherentes o ilógicos, siendo adecuado el fundamento teórico planteado previamente para discernir y valorar dichos resultados.

Por otra parte, el hecho de plantear la optimización en base a la reducción de costes ha obligado a la consulta de correlaciones económicas. Como dichas ecuaciones suelen depender de parámetros de diseño, el estudio previo del proceso ha sido muy útil a la hora de barajar entre el uso de una correlación u otra. Con todo esto, se pretende afirmar que el estudio del beneficio económico, y de la optimización en general, de un proceso químico es una tarea muy completa, tocando varias ramas como el análisis económico, matemático y químico, manifestándose estos últimos en la optimización y simulación de procesos.

Respecto al presente trabajo, el método de optimización empleado y apoyado por el modelado del proceso ha dado buenos resultados, al menos en cuanto al caso sencillo. Queda incierto el intento de resolver una forma más complicada pero más realista del proceso: si bien las limitaciones técnicas han jugado un papel aparentemente importante, es posible que lo que haga falta sea un estudio más exhaustivo del proceso, así como un mejor manejo del *software* empleado para agilizar el cálculo.

En definitiva, el desarrollo de un método de optimización aplicado a un proceso químico, además de posible, es prácticamente un cúmulo de campos de trabajo entrelazados, siendo por ello una actividad codiciada en la industria química por la continua mejora de procesos.

7 BIBLIOGRAFÍA

- APPL, M. 1999. *Ammonia: Principles and Industrial Practice*. 1ª ed. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-29593-7.
- BLAND, J. 2015. *Optimisation of an Ammonia Synthesis Loop: Investigation of a Novel Approach for Optimisation of Integrated Plants* [en línea]. Trondheim, Noruega: NTNU (consultado: 22 de julio de 2020). (Online). Disponible en: <http://folk.ntnu.no/skoge/diplom/diplom15/bland/masteroppgave.pdf>
- CABALLERO, J. *et al.* 2011. *Optimización (curso 2011-2012)* [en línea]. Alicante, España: Universidad de Alicante (consultado: 28 de julio de 2020). (Online). Disponible en: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/19734>
- CHRISTIANSEN, L. J., *et al.* 1995. *Ammonia: Catalysis and Manufacture*. 1ª ed. Berlín, Alemania: Springer. ISBN 978-3-642-79199-4.
- HAYDARY, J. 2019. *Chemical Process Design and Simulation: Aspen Plus and Aspen HYSYS Applications*. 1ª ed. Hoboken, EEUU: John Wiley and Sons. ISBN 978-1-119-08911-7.
- HUAZHANG, L. 2013. *Ammonia Synthesis Catalysts: Innovation and Practice*. Singapur: World Scientific Publishing Company. ISBN 978-9-814-35577-3.
- MESSAC, A. 2015. *Optimization in Practice with MATLAB®: For Engineering Students and Professionals*. 1ª ed. Nueva York, EEUU: Cambridge University Press. ISBN 978-1-107-10918-6.
- PÉREZ, C. 2014. *MATLAB Optimization Techniques*. 1ª ed. Nueva York, EEUU: Apress. ISBN 978-1-484-20293-7.
- SEIDER, W. D., *et al.* 2016. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*. 4ª ed. Hoboken, EEUU: John Wiley and Sons. ISBN 978-1-119-35524-3.
- SMITH, R. 2016. *Chemical Process Design and Integration*. 2ª ed. Chichester, Reino Unido: John Wiley and Sons. ISBN 978-1-119-99014-7.
- TAMARU, K., *et al.* 1991. *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*. 1ª ed. Nueva York, EEUU: Springer. ISBN 978-1-475-79594-3.

8 ANEXO I: CÓDIGOS MATLAB

8.1 Caso inicial

Archivo principal para la optimización del caudal obtenido de amoniaco más los diagramas composición-temperatura-velocidad de reacción. *OptimizationMainFile.m*

```
clear variables
clear global
close all
clc

%% Introducción

% Este archivo de Matlab establece la conexión con la simulación en HYSYS,
% registra y define los componentes a los que pertenecen los datos
% iniciales, introduce la información relacionada con el problema de
% optimización no lineal planteado y lo resuelve mediante llamadas al resto
% de archivos, mostrando finalmente los resultados obtenidos

%% Conexión Matlab-HYSYS y valores iniciales

global HyCase Iteration ByPass1 ByPass2 MoleFrac

% Conecta Matlab con HYSYS y permite el paso de información en forma
% vectorial, así como la toma de datos del archivo .hsc abierto

feature('COM_SafeArraySingleDim',1);
HyApp = actxserver('HYSYS.Application');
HyCase = get(HyApp, 'ActiveDocument');
HyCase.Visible = 1;

% Interrumpe el cálculo de HYSYS para poder introducir variables

HyCase.Solver.CanSolve = 0;

% Introduce los valores especificados para la corriente de gas de síntesis

HyMakeup = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Makeup');
HyMakeup.TemperatureValue = 25; % °C
HyMakeup.PressureValue = 150*101.325; % kPa
HyMakeup.MolarFlowValue = 20000/3600; % kgmole/s
HyMakeup.ComponentMolarFractionValue = [72,24,0,3,1]'/100;

% Introduce los valores especificados para la corriente de recirculación

HyRecycle = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Recycle');
HyRecycle.TemperatureValue = 25; % °C
HyRecycle.PressureValue = 150*101.325; % kPa
HyRecycle.MolarFlowValue = 40000/3600; % kgmole/s
HyRecycle.ComponentMolarFractionValue = [61,20,1.5,13,4.5]'/100;
```

```

% Introduce los valores especificados para el intercambiador de calor

HyExchanger = get(HyCase.Flowsheet.Operations, 'Item', 'Heat Exchanger');
HyExchanger.ShellSidePressureDropValue = 0; % kPa
HyExchanger.TubeSidePressureDropValue = 0; % kPa
HyExchanger.NumberOfTubePasses = 1;

% Introduce los valores especificados para la primera corriente de entrada

HyInlet1 = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Inlet 1');
HyInlet1.TemperatureValue = 270; % °C

% Introduce los valores especificados para el primer reactor

HyReactor1 = get(HyCase.Flowsheet.Operations, 'Item', 'Reactor 1');
HyReactor1.NumberOfTubes = 1;
HyReactor1.TubeDiameterValue = 2; % m
HyReactor1.TubeLengthValue = 1.5; % m
HyReactor1.VoidFraction = 0.5;
HyReactor1.CatalystParticleDiameterValue = 0.005; % m
HyReactor1.HeatFlowValue = 0; % kJ/h

% Introduce los valores especificados para el segundo reactor

HyReactor2 = get(HyCase.Flowsheet.Operations, 'Item', 'Reactor 2');
HyReactor2.NumberOfTubes = 1;
HyReactor2.TubeDiameterValue = 2; % m
HyReactor2.TubeLengthValue = 2.0; % m
HyReactor2.VoidFraction = 0.5;
HyReactor2.CatalystParticleDiameterValue = 0.005; % m
HyReactor2.HeatFlowValue = 0; % kJ/h

% Introduce los valores especificados para el tercer reactor

HyReactor3 = get(HyCase.Flowsheet.Operations, 'Item', 'Reactor 3');
HyReactor3.NumberOfTubes = 1;
HyReactor3.TubeDiameterValue = 2; % m
HyReactor3.TubeLengthValue = 2.5; % m
HyReactor3.VoidFraction = 0.5;
HyReactor3.CatalystParticleDiameterValue = 0.005; % m
HyReactor3.HeatFlowValue = 0; % kJ/h

% SI SE CIERRA EL ARCHIVO DE HYSYS POR ERROR DE LLAMADA A PROCEDIMIENTO
% REMOTO: Abrir de nuevo el archivo y ejecutar el código hasta esta línea:

HyTee = get(HyCase.Flowsheet.Operations, 'Item', 'Tee');

% Una vez tomadas las variables del separador, cambiar manualmente en HYSYS
% los valores de las razones de separación e introducir la siguiente línea:

HyTee.SplitsValue = [0.80 0.10 0.10]';

% Reanuda el cálculo de HYSYS para poder optimizar la red

HyCase.Solver.CanSolve = 1;

```

```

%% Optimización de la conversión a NH3

% Valores de prueba y límites para las razones de separación

Bypass1Value      = 0.10;
Bypass1LowerBound = 0.00;
Bypass1UpperBound = 0.40;

Bypass2Value      = 0.10;
Bypass2LowerBound = 0.00;
Bypass2UpperBound = 0.40;

% Introduce los valores de prueba y límites en el comando fmincon

xGuess            = [Bypass1Value,Bypass2Value];

xLB                = [Bypass1LowerBound,Bypass2LowerBound];

xUB                = [Bypass1UpperBound,Bypass2UpperBound];

% Introduce la siguiente restricción lineal:
%  $\phi_1 + \phi_2 \leq 0.6$ ; Máxima separación arbitraria

xcfn               = [1,1];
ncfn               = 0.6;

% Especifica las opciones del comando fmincon:
% Método de optimización: Programación Cuadrática Sucesiva
% Muestra las iteraciones llevadas a cabo por el algoritmo
% Ajusta la tolerancia de la FO y de las restricciones
% Tamaño de paso para diferencias finitas
% Define una función de salida para almacenar datos a cada iteración

options = optimoptions(@fmincon,'Algorithm','sqp','Display','iter',...
    'TolCon',1e-6,'TolFun',1e-6,...
    'DiffMinChange',0,'FinDiffRelStep',1e-4,...
    'OutputFcn',@OptimizationOutput);

% Optimiza la función y restricciones dadas llamando a sus respectivos
% archivos, así como a la función de salida definida previamente

[x,fval,exitflag,output,...
    lambda,grad,hessian] = fmincon(@OptimizationFunction,xGuess,...
    xcf,ncfn,[],[],xLB,xUB,...
    @OptimizationConstraints,...
    options);

% Soluciona el problema a la hora de dejar en HYSYS el último valor de
% cada razón de separación dependiendo del tamaño de paso establecido

HyCase.Solver.CanSolve = 0;

HyTee.SplitsValue = [100 - ByPass1(end) - ByPass2(end),...
    ByPass1(end),ByPass2(end)]'/100;

HyCase.Solver.CanSolve = 1;

```

```

%% Representaciones

% Gráfica de valores de cada variable en cada iteración

figure(1)
plot(Iteration,ByPass1,'r',Iteration,ByPass2,'b--',Iteration,MoleFrac,'k:')
xticks(Iteration(1):1:Iteration(end))
xlabel('SQP Iteration')
ylabel('Variable Value')
legend('ByPass 1 (%)','ByPass 2 (%)','NH3 Conc (%)')

% Intervalos de temperatura y concentración de NH3

n      = 201;
T      = linspace(250 + 273.15,450 + 273.15,n); % K
xNH3   = linspace(0,0.2,n);
[X,Y]  = meshgrid(xNH3,T);

% Valores iniciales necesarios para el cálculo

HyFeed = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams,'Item','Feed');
Fo      = HyFeed.MolarFlowValue*3600; %kmol/h
xfH2    = HyFeed.ComponentMolarFractionValue(1);
xfN2    = HyFeed.ComponentMolarFractionValue(2);
xfNH3   = HyFeed.ComponentMolarFractionValue(3);
P       = HyFeed.PressureValue/101.325; % atm
R       = 8.314; % J/mol/K

% Cálculo de las presiones parciales y la velocidad de reacción

xi      = Fo*(X - xfNH3)./(1 + X); %kmol/h
PpH2    = (Fo*xfH2 - 1.5*xi)./(Fo - xi)*P; % atm
PpN2    = (Fo*xfN2 - 0.5*xi)./(Fo - xi)*P; % atm
PpNH3   = (Fo*xfNH3 + 1.0*xi)./(Fo - xi)*P; % atm
Ra      = 10^4*exp(-91000/R./Y).*PpN2.^0.5.*PpH2.^1.5 - ...
          1.3*10^10*exp(-140000/R./Y).*PpNH3.^1.0; % kmol/m3/s

% Gráfica temperatura-concentración-velocidad de reacción

figure(2)
contour(X*100,Y - 273.15,Ra,[0 0.05 0.1 0.5 1 2])
xlabel('NH3 Concentration (%)')
ylabel('Temperature (°C)')
axis([0 20 250 450])

% Anotaciones de la representación

annotation('TextBox',[.19 .57 .1 .1],'String','2.00','EdgeColor','none')
annotation('TextBox',[.19 .46 .1 .1],'String','1.00','EdgeColor','none')
annotation('TextBox',[.19 .36 .1 .1],'String','0.50','EdgeColor','none')
annotation('TextBox',[.19 .16 .1 .1],'String','0.10','EdgeColor','none')
annotation('TextBox',[.19 .085 .1 .1],'String','0.05','EdgeColor','none')
annotation('TextBox',[.34 .53 .1 .1],'String','Bed 1','EdgeColor','none')
annotation('TextBox',[.49 .47 .1 .1],'String','Bed 2','EdgeColor','none')
annotation('TextBox',[.63 .36 .1 .1],'String','Bed 3','EdgeColor','none')

```

```

ta                                = annotation('TextArrow',[.7 .65],[.8 .7],...
                                                'String','Equilibrium Limit');
ta.HeadWidth                      = 7;
ta.HeadStyle                      = 'vback1';
ta.HorizontalAlignment            = 'left';
tb                                = annotation('TextArrow',[.8 .85],[.355 .435],...
                                                'String',{'Optimal Temperature',...
                                                'Progression'}});
tb.HeadWidth                      = 7;
tb.HeadStyle                      = 'vback1';
tb.HorizontalAlignment            = 'left';

hold on

% Matrices preasignadas para mejorar la eficiencia del bucle for

Ramax                             = zeros(1,size(Ra,2)); % kmol/m3/s
IndexTmax                        = zeros(1,size(Ra,2));
Tmax                             = zeros(1,size(Ra,2)); % K

% Localiza la posición máxima de velocidad de reacción para cada valor de
% concentración de NH3 e introduce su correspondiente valor de temperatura

for i = 1:size(Ra,2)
    Ramax(i)                      = max(Ra(:,i));
    [~, IndexTmax(i)]             = max(Ra(:,i));
    Tmax(i)                      = Y(IndexTmax(i),i);
end

% Trayectoria temperatura-concentración de máxima velocidad de reacción

plot(xNH3*100,Tmax - 273.15,'--g')

% Trayectoria temperatura-concentración en el primer reactor

HyOutlet1 = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams,'Item','Outlet 1');
plot([HyInlet1.ComponentMolarFractionValue(3),...
     HyOutlet1.ComponentMolarFractionValue(3)]*100,...
     [HyInlet1.TemperatureValue,HyOutlet1.TemperatureValue],'k')

% Trayectoria temperatura-concentración en el primer enfriamiento

HyInlet2 = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams,'Item','Inlet 2');
plot([HyOutlet1.ComponentMolarFractionValue(3),...
     HyInlet2.ComponentMolarFractionValue(3)]*100,...
     [HyOutlet1.TemperatureValue,HyInlet2.TemperatureValue],':k')

% Trayectoria temperatura-concentración en el segundo reactor

HyOutlet2 = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams,'Item','Outlet 2');
plot([HyInlet2.ComponentMolarFractionValue(3),...
     HyOutlet2.ComponentMolarFractionValue(3)]*100,...
     [HyInlet2.TemperatureValue,HyOutlet2.TemperatureValue],'k')

```

```

% Trayectoria temperatura-concentración en el segundo enfriamiento

HyInlet3 = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams,'Item','Inlet 3');
plot([HyOutlet2.ComponentMolarFractionValue(3),...
      HyInlet3.ComponentMolarFractionValue(3)]*100,...
      [HyOutlet2.TemperatureValue,HyInlet3.TemperatureValue],':k')

% Trayectoria temperatura-concentración en el tercer reactor

HyOutlet3 = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams,'Item','Outlet 3');
plot([HyInlet3.ComponentMolarFractionValue(3),...
      HyOutlet3.ComponentMolarFractionValue(3)]*100,...
      [HyInlet3.TemperatureValue,HyOutlet3.TemperatureValue],':k')

hold off

% Gráfica temperatura-concentración-velocidad de reacción en 3D

h = 2;

figure(3)
surf(X*100,Y - 273.15,Ra,'EdgeColor','none')
xlabel('NH3 Concentration (%)')
ylabel('Temperature (°C)')
zlabel('Ra (kmol/m3/s)')
axis([0 20 250 450 0 h])
alpha 0.6

hold on

% Curvas de nivel de la función

contour3(X*100,Y - 273.15,Ra,[h h],'-y')
contour(X*100,Y - 273.15,Ra,[0 0],'-y')
contour(X*100,Y - 273.15,Ra,[0.05 0.1 0.2 0.5 1 2 5],'-b')

% Límites marcados de la función

Curve(1).x = xNH3(1)*ones(size(xNH3,1),size(xNH3,2))*100;
Curve(1).y = T' - 273.15; % K
Curve(1).z = Ra(:,1); % kmol/m3/s

Curve(2).x = xNH3*100;
Curve(2).y = T(end)*ones(size(T,1),size(T,2)) - 273.15; % K
Curve(2).z = Ra(end,:); % kmol/m3/s

Curve(3).x = xNH3(end)*ones(size(xNH3,1),size(xNH3,2))*100;
Curve(3).y = T' - 273.15; % K
Curve(3).z = Ra(:,end); % kmol/m3/s

Curve(4).x = xNH3*100;
Curve(4).y = T(1)*ones(size(T,1),size(T,2)) - 273.15; % K
Curve(4).z = Ra(1,:); % kmol/m3/s

```

```

for i = 1:length(Curve)
    plot3(Curve(i).x,Curve(i).y,Curve(i).z,'-y')
end

% Trayectoria óptima de temperatura
plot3(xNH3*100,Tmax - 273.15,Ramax,'--y')

% Trayectoria en cada reactor y en cada enfriamiento

xNH3Bed(1,:) = linspace(HyInlet1.ComponentMolarFractionValue(3),...
                        HyOutlet1.ComponentMolarFractionValue(3),n);
xNH3Bed(2,:) = linspace(HyInlet2.ComponentMolarFractionValue(3),...
                        HyOutlet2.ComponentMolarFractionValue(3),n);
xNH3Bed(3,:) = linspace(HyInlet3.ComponentMolarFractionValue(3),...
                        HyOutlet3.ComponentMolarFractionValue(3),n);
xNH3Cold(1,:) = linspace(HyOutlet1.ComponentMolarFractionValue(3),...
                        HyInlet2.ComponentMolarFractionValue(3),n);
xNH3Cold(2,:) = linspace(HyOutlet2.ComponentMolarFractionValue(3),...
                        HyInlet3.ComponentMolarFractionValue(3),n);

TBed(1,:) = linspace(HyInlet1.TemperatureValue,...
                    HyOutlet1.TemperatureValue,n) + 273.15; % K
TBed(2,:) = linspace(HyInlet2.TemperatureValue,...
                    HyOutlet2.TemperatureValue,n) + 273.15; % K
TBed(3,:) = linspace(HyInlet3.TemperatureValue,...
                    HyOutlet3.TemperatureValue,n) + 273.15; % K
TCold(1,:) = linspace(HyOutlet1.TemperatureValue,...
                    HyInlet2.TemperatureValue,n) + 273.15; % K
TCold(2,:) = linspace(HyOutlet2.TemperatureValue,...
                    HyInlet3.TemperatureValue,n) + 273.15; % K

xiBed = Fo*(xNH3Bed - xfnH3)./(1 + xNH3Bed); %kmol/h
PpH2Bed = (Fo*xfH2 - 1.5*xiBed)./(Fo - xiBed)*P; % atm
PpN2Bed = (Fo*xfN2 - 0.5*xiBed)./(Fo - xiBed)*P; % atm
PpNH3Bed = (Fo*xfNH3 + 1.0*xiBed)./(Fo - xiBed)*P; % atm
RaBed = 10^4*exp(-91000/R./TBed).*PpN2Bed.^0.5.*PpH2Bed.^1.5 - ...
        1.3*10^10*exp(-140000/R./TBed).*PpNH3Bed.^1.0; % kmol/m3/s
RaCold = [linspace(RaBed(1,n),RaBed(2,1),n);linspace(RaBed(2,n),...
        RaBed(3,1),n)]; % kmol/m3/s

for i = 1:3
    plot3(xNH3Bed(i,:)*100,TBed(i,:) - 273.15,RaBed(i,:), '-k')
end

for i = 1:2
    plot3(xNH3Cold(i,:)*100,TCold(i,:) - 273.15,RaCold(i,:), ':k')
end

hold off
% Recoge y muestra los resultados obtenidos

HyEffluent = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams,'Item','Effluent');

```



```

Results      = [ByPass1(end),ByPass2(end),...
                HyInlet2.TemperatureValue,HyInlet3.TemperatureValue,...
                HyEffluent.ComponentMolarFractionValue(3)*100,...
                HyEffluent.ComponentMolarFlowValue(3)*3600,...
                (1 - HyEffluent.ComponentMolarFlowValue(2)/...
                HyFeed.ComponentMolarFlowValue(2))*100];

fprintf('Razón de separación del bypass 1 (perc):      %.4f \n',Results(1))
fprintf('Razón de separación del bypass 2 (perc):      %.4f \n',Results(2))
fprintf('Temperatura de entrada al reactor 2 (°C):     %.4f \n',Results(3))
fprintf('Temperatura de entrada al reactor 3 (°C):     %.4f \n',Results(4))
fprintf('Fracción molar de NH3 a la salida (perc):     %.4f \n',Results(5))
fprintf('Flujo molar de NH3 a la salida (kmol/h):      %.4f \n',Results(6))
fprintf('Conversión total en base al N2 (perc):        %.4f \n',Results(7))

```

Función objetivo empleada para la optimización del caudal obtenido de amoniaco.
OptimizationFunction.m

```

function [MolarFlowNH3] = OptimizationFunction(x)

% Este archivo introduce en fmincon la siguiente función objetivo:
% max xi(phi1,phi2); Equivale a maximizar el flujo de salida de NH3

global HyCase

% Configura como variables independientes las razones de separación

Bypass1 = x(1);
Bypass2 = x(2);

% Interrumpe el cálculo de HYSYS para poder introducir variables

HyCase.Solver.CanSolve = 0;

% Introduce las razones de separación de la iteración

HyTee = get(HyCase.Flowsheet.Operations,'Item','Tee');
HyTee.SplitsValue = [1 - Bypass1 - Bypass2,Bypass1,Bypass2]';

% Recoge los datos de la corriente de salida de la red

HyEffluent = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams,'Item','Effluent');

% Reanuda el cálculo de HYSYS para terminar la iteración

HyCase.Solver.CanSolve = 1;

% Toma el valor del flujo molar de salida de NH3 negativo (-max)

E.ComponentMolarFlow = HyEffluent.ComponentMolarFlow.GetValues('kgmole/h');
MolarFlowNH3 = E.ComponentMolarFlow(3);
MolarFlowNH3 = - MolarFlowNH3;

```

Conjunto de restricciones no lineales empleadas para la optimización del caudal obtenido de amoniaco. *OptimizationConstraints.m*

```
function [c,ceq] = OptimizationConstraints(x)

% Este archivo introduce en fmincon las siguientes restricciones:
% f(x) = 0; HYSYS formula todos los balances necesarios
% T1 >= 300; Temperatura mínima de ignición arbitraria
% T2 >= 300; Temperatura mínima de ignición arbitraria

global HyCase

% Configura como variables independientes las razones de separación

Bypass1 = x(1);
Bypass2 = x(2);

% Interrumpe el cálculo de HYSYS para poder introducir variables

HyCase.Solver.CanSolve = 0;

% Introduce las razones de separación de la iteración

HyTee = get(HyCase.Flowsheet.Operations, 'Item', 'Tee');
HyTee.SplitsValue = [1 - Bypass1 - Bypass2, Bypass1, Bypass2]';

% Recoge los datos de las corrientes de entrada

HyInlet2 = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Inlet 2');
HyInlet3 = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Inlet 3');

% Reanuda el cálculo de HYSYS para terminar la iteración

HyCase.Solver.CanSolve = 1;

% Introduce las restricciones de desigualdad

c = [300 - HyInlet2.TemperatureValue; 300 - HyInlet3.TemperatureValue];

% Introduce las restricciones de igualdad

ceq = [];

end
```

Complemento de *fmincon* que permite obtener valores intermedios de cada iteración para la optimización del caudal obtenido de amoniaco. *OptimizationOutput.m*

```

function stop = OptimizationOutput(x,optimValues,state)

% Este archivo permite exportar de fmincon los valores de las variables
% principales en cada iteración y el número de iteraciones realizadas

global HyCase Iteration ByPass1 ByPass2 MoleFrac

% Evita que la función de salida pare la optimización

stop = false;

% Guarda los valores de las razones de separación y de la fracción
% molar de NH3 a la salida para la correspondiente iteración

    if isequal(state,'iter')
        E = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams,'Item','Effluent');
        EMF = E.ComponentMolarFractionValue(3);
        Iteration = [Iteration;optimValues.iteration];
        ByPass1 = [ByPass1;x(1)*100];
        ByPass2 = [ByPass2;x(2)*100];
        MoleFrac = [MoleFrac;EMF*100];
    end

end

```

Función objetivo empleada para la optimización del beneficio económico obtenido en un año de funcionamiento del proceso. *OptimizationFunctionEcon.m*

```

function [Benefits] = OptimizationFunctionEcon(x)

% Este archivo introduce en fmincon la siguiente función objetivo:
% max Benefits(phi1,phi2); Equivale a maximizar el beneficio económico

global HyCase

% Configura como variables independientes las razones de separación

Bypass1 = x(1);
Bypass2 = x(2);

% Interrumpe el cálculo de HYSYS para poder introducir variables

HyCase.Solver.CanSolve = 0;

% Introduce las razones de separación de la iteración

HyTee = get(HyCase.Flowsheet.Operations,'Item','Tee');
HyTee.SplitsValue = [1 - Bypass1 - Bypass2,Bypass1,Bypass2]';

```

```

% Recoge los datos de varios elementos presentes en el proceso

HyMakeup    = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Makeup');
HyFeed      = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Feed');
HyHeatExch  = get(HyCase.Flowsheet.Operations, 'Item', 'Heat Exchanger');
HyMain      = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Main');
HyReactor1  = get(HyCase.Flowsheet.Operations, 'Item', 'Reactor 1');
HyInlet1    = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Inlet 1');
HyReactor2  = get(HyCase.Flowsheet.Operations, 'Item', 'Reactor 2');
HyReactor3  = get(HyCase.Flowsheet.Operations, 'Item', 'Reactor 3');
HyOutlet3   = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Outlet 3');
HyEffluent  = get(HyCase.Flowsheet.MaterialStreams, 'Item', 'Effluent');

% Reanuda el cálculo de HYSYS para terminar la iteración

HyCase.Solver.CanSolve = 1;

% Realiza el cálculo de los costes económicos del reactor

f      = 0.4;
L1     = HyReactor1.TubeLength.GetValue('ft');
L2     = HyReactor2.TubeLength.GetValue('ft');
L3     = HyReactor3.TubeLength.GetValue('ft');
Lhex   = 19.69; % ft (10 m)
Pa     = HyFeed.Pressure.GetValue('psig');
Di     = HyReactor1.TubeDiameter.GetValue('ft');
S      = 14200; % psi
E      = 1.00;
rho    = 0.284; % lb/in3
Vc     = HyReactor1.VoidVolume.GetValue('ft3');
F.mc   = HyEffluent.ComponentMolarFlow.GetValues('kgmole/h');
FNH3   = F.mc(3); % kmol/h
Ap     = 0.60; % $/kg
G.mc   = HyMakeup.ComponentMolarFlow.GetValues('kgmole/h');
FSin   = sum(G.mc); % kmol/h
As     = 0.40; % $/kg

Lpfr   = L1 + L2 + L3; % ft
L      = (1 + f)*(Lpfr + Lhex); % ft
Pd     = 1.1*Pa; % psi
ts     = Pd*Di*12/(2*S*E - 1.2*Pd); % in
W      = pi*(Di*12 + ts)*(L*12 + 0.8*Di*12)*ts*rho; % lb
Cv     = exp(7.1390 + 0.18255*log(W) + 0.02297*log(W)^2); % $
Cpl    = 410*Di^0.73960*L^0.70684; % $
Cc     = 500*Vc; % $

% Realiza el cálculo de los costes económicos del intercambiador

Thi    = HyOutlet3.Temperature.GetValue('C');
Tho    = HyEffluent.Temperature.GetValue('C');
Tci    = HyMain.Temperature.GetValue('C');
Tco    = HyInlet1.Temperature.GetValue('C');
U      = 300; % kcal/h/m2/°C
Q      = HyHeatExch.Duty.GetValue('kcal/h');
a      = 2.70;
b      = 0.07;
Fl     = 1.00;

```

```

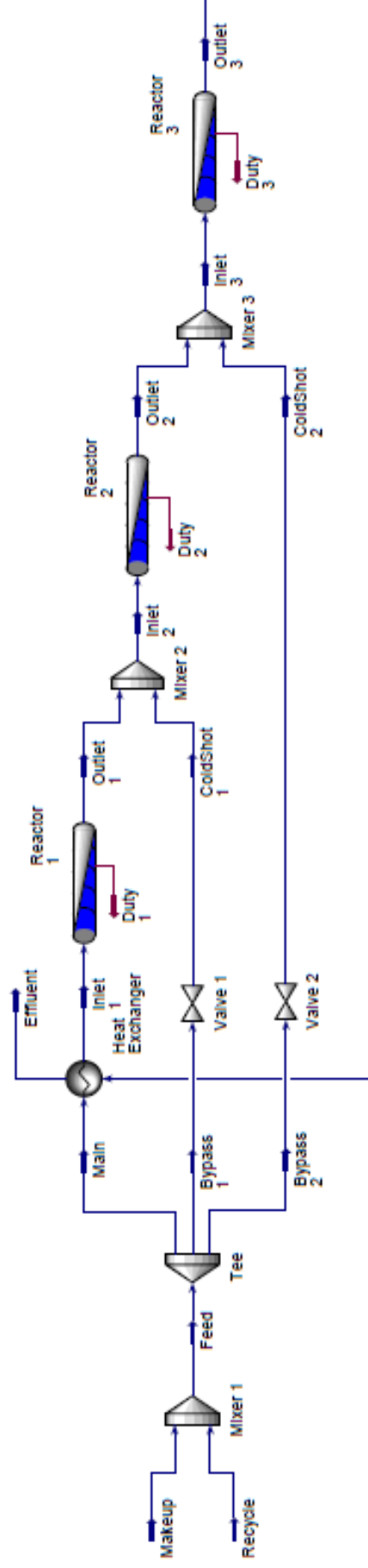
ATml = ((Thi - Tco) - (Tho - Tci))/log((Thi - Tco)/(Tho - Tci)); % °C
A     = Q/U/ATml*(100/2.54/12)^2; % ft2
FM    = a + (A/100)^b;
Fp    = 0.9803 + 0.018*(Pa/100) + 0.0017*(Pa/100)^2;
Cb    = exp(11.4185 - 0.9228*log(A) + 0.09861*log(A)^2); % $
CHex  = Fp*FM*Fl*Cb;

% Normalización y cálculo del beneficio económico anual

Gains    = Ap*FNH3*18*24*365*607.5/567;
Raw      = As*FSin*(0.72*1 + 0.24*14)*24*365;
Costs    = (Cv + Cpl + Cc + CHex + Raw)*607.5/567;
Benefits = Gains - Costs;
Benefits = - Benefits;

end

```



Anexo II: Diagrama del proceso de síntesis de amoniaco para el caso inicial	02/09/2020	Ignacio Mingorance López
Optimización de la red de reactores de una planta de producción de amoniaco		1

